PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 16. 15. August 1906. 7. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 17 am 15. August 1906.

INHALT.

Originalmitteilungen:

A. H. Bucherer, Ein Versuch, den Elektromagnetismus auf Grund der Relativbewegung darzustellen. S. 553.

O. Hahn, Über den Ionisationsbereich der α-Strahlen des Aktiniums. S. 557.

S. Loewenthal, Über die Einwirkung von Radiumemanation auf den menschlichen Körper. S. 563.

W. Hermann u. S. Kinoshita, Spektroskopische Beobachtungen über die Reflexion und Zerstreuung von Kanalstrahlen. S. 564.

W. Hermann, Zur Spektroskopie des Stickstoffs (Doppler-Effekt, positive Stickstoffionen). S. 567.

J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, Über ein Temperaturgesetz der elektrischen Leitfähigkeit fester einheitlicher Substanzen und einige Folgerungen daraus. S. 570.

O. Lehmann, Die Farbenerscheinungen bei fließenden Kristallen. S. 578.

Besprechungen:

R. Mollier, Neue Tabellen und Diagramme für Wasserdampf. S. 584.

Illustriertes technisches Wörterbuch in sechs Sprachen. I. S. 584.

Personalien. S. 584.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Ein Versuch, den Elektromagnetismus auf Grund der Relativbewegung darzustellen.

Von A. H. Bucherer.

In zunehmendem Maße bricht sich die Überzeugung Bahn, daß — um mich einer Ausdrucksweise von H. Hertz zu bedienen — die denknotwendigen Folgen des Faraday-Maxwellschen Ätherbildes sich mit dem Bilde des naturnotwendigen Geschehens d. h. mit der Erfahrung nicht decken. Wir dürfen heute mit aller Bestimmtheit sagen: Eine gleichförmige Translation beeinflußt elektromagnetische Vorgänge nicht. Damit ist der Ätherhypothese das Urteil gesprochen. Allerdings bestand eine Zeitlang die Hoffnung, durch die sinnreiche Hypothese der Deformation bewegter Systeme eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erzielen. Aber die spezielle Lorentzsche Deformation hielt, abgesehen von anderen Mängeln, den neuesten Versuchen W. Kaufmanns nicht stand, während eine von mir angegebene Deformation, bei welcher das Volumen der deformierten Körper konstant bleibt, in ihren Konsequenzen zu Schwierigkeiten bei der Dispersion bewegter Medien führt. Die anfänglich von mir gehegte Erwartung, diese Schwierigkeiten überwinden zu können, hat sich nicht verwirklicht. Es wäre allerdings möglich, durch komplizierte Annahmen über die Struktur der Materie eine Nichtbeeinflussung der Dispersionserscheinungen plausibel zu machen. Aber die Deformationshypothese ist schon an und für sich so künstlich, daß ihr Mangel an innerer Wahrscheinlichkeit durch eine Hinzuziehung weiterer Hilfshypothesen noch erhöht werden würde.

Eine künftige Theorie des Elektromagnetismus wird unter Verzichtleistung auf den Äther den Grundsatz voranstellen müssen: Es gibt translatorische Bewegungen nur von Materie relativ zu Materie. Durch diesen Grundsatz werden nicht nur die Schwierigkeiten vermieden, welche der Ätherhypothese durch die Abwesenheit eines Einflusses der Erdbewegung auf elektromagnetische Erscheinungen erwachsen, sondern das Newtonsche Prinzip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung wird für einen großen Bereich von Phänomenen wieder für gültig erklärt. Hiermit erlangt das Prinzip der Relativität der Bewegung einen großen Vorzug gegenüber der Ätherhypothese.

Eine vorstellbare Konstruktion der zeitlichen und räumlichen Ausbreitung elektromagnetischer Wirkungen, welche wie bei Lorentz als Elektronenphänomene aufgefaßt werden, von Materie zu Materie, würde heute unmöglich sein. Dies soll als Mangel ausdrücklich anerkannt werden. Man könnte sich die Materie durch „Bindungen" besonderer Art miteinander verbunden denken, längs welchen sich elektromagnetische Wirkungen fortpflanzen, wenn damit auch dem berechtigten Bedürfnis nach einem sinnfälligen Bilde noch keineswegs genügt wird. Die Strahlung eines allein im unendlichen Raume befindlichen Körpers wäre dann gemäß unserem Grundprinzip in einem euklidischen Raume undenkbar, wohl aber in einem Riemannschen Raume. In einem solchen würde die Strahlung in großen Kreisen in sich selbst zurückkehren. Um konsequent zu bleiben, würde es sich demnach empfehlen, einen Riemannschen Raum zugrunde zu legen.

Die folgenden Ausführungen sollen sich darauf beschränken, die Gleichungen des Elektromagnetismus auf Grund der Annahme der Relativbewegungen abzuleiten. Einige wichtige Probleme, deren Lösung bisher auch auf Grund der Ätherhypothese nicht möglich gewesen ist, habe ich nicht berührt. Hierbei denke ich vor allem an das Problem der Rotation und an das Problem, welches die Ergründung der Beziehung der positiven Körperatome zu den Elektronen darstellt. Gerade das letztere ist von fundamentaler Bedeutung für die Theorie des Elektromagnetismus. Die bisherige Unter-

scheidung von positiver und negativer Elektrizität ausschließlich nach dem Vorzeichen wird der Tatsache nicht gerecht, daß die Elektronen eine von Materie zu Materie wechselnde Affinität für die Körperatome besitzen.

Die Differentialgleichungen, welche wir für den von ponderabler Materie freien Raum zugrunde legen, sind die folgenden:

$$\text{I.} \quad -\frac{d\mathfrak{H}}{dt} = \text{rot}\,\mathfrak{F}$$

$$\text{II.} \quad \frac{d\mathfrak{F}}{dt} = v^2 \text{rot}\,\mathfrak{H} - 4\pi\varrho u v^2$$

$$\text{III.} \quad \nabla\mathfrak{H} = 0$$

$$\text{IV.} \quad \nabla\mathfrak{F} = 0, \text{ bezw.} = 4\pi v^2\varrho$$

Es ist von Wichtigkeit, auf die Deutung der Differentialkoeffizienten einzugehen. Am einfachsten gestalten sich die Verhältnisse, wenn das elektromagnetische System, auf welches sich die Gleichungen beziehen, so beschaffen ist, daß man darin ohne Schwierigkeit zwei Teile so unterscheiden kann, daß der eine Teil als der Erreger der vom zweiten Teil empfangenen Wirkungen anzusehen ist. Man hat sich alsdann den Beobachter als beim ersten Teil anwesend zu denken. Demgemäß sind die Begriffe von Bewegung, Ruhe, Geschwindigkeit zu deuten. Befinden sich z. B. zwei Systeme A und B in relativer Bewegung zueinander, so hängt es nur von praktischen Erwägungen ab, ob ich das System A als ruhend annehme oder als in relativer Bewegung zu B begriffen. Es soll festgesetzt werden, daß der Beobachter, welcher die Kräfte bestimmt, sich auf dem als ruhend angenommenen System befindet. Gleichung I besagt nun, daß die zeitlichen Änderungen der magnetischen Feldstärke eine Kraftwirkung hervorrufen, und daß Ursache und Wirkung in dem angegebenen Zusammenhang stehen. Rühren diese Wechselwirkungen z. B. von der gleichförmigen Bewegung eines Magneten relativ zu einem Elektron her, so wird das magnetische Feld, welches der Beobachter wahrnimmt, ein anderes sein, als dasjenige, welches ein Hilfsbeobachter mißt, welcher an der Bewegung des Magneten teilnimmt. Der letztere wird die Kraftwirkung als eine magnetische auffassen, d. h. als eine Wechselwirkung zwischen den von ihm als ruhend angenommenen Magnetfelde und dem durch die Bewegung des Elektrons hervorgerufenen, während der erstere die Kraftwirkung als eine elektrische auffassen wird, welche bedingt ist durch die zeitliche Veränderung der magnetischen Kraft. Ob also die Wechselwirkung zwischen Elektron und Magnet als magnetische oder elektrische aufzufassen ist, hängt hier von dem willkürlich gewählten Standort des Beobachters ab. Die in den Differentialgleichungen vorkommenden Größen $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{H}$ nehmen infolgedessen Werte an, welche von dem willkürlich gewählten Standorte des Beobachters abhängen, während die zwischen Elektron und Magnet wirkende ponderomotorische Kraft einen eindeutigen Wert besitzt.

Im ersten Abschnitte sollen nun gleichförmige Bewegungen von Elektronen und magnetischen und elektrischen Feldern behandelt werden. Im zweiten Abschnitte sollen die Gesetzmäßigkeiten beschleunigter Bewegungen und Strahlungen erörtert werden. Da ich in erster Linie bestrebt gewesen bin, eine Übersicht über die aus dem Relativitätsprinzip fließenden elektromagnetischen Gesetze anzugeben, so habe ich die Einzelheiten von den Berechnungen der ponderomotorischen Kräfte nicht angegeben. Man wird aber meine Resultate leicht verifizieren können.

I. Gleichförmige Bewegungen.

§ 1. Bevor wir auf die Ableitung der Kräfte, welche durch die gleichförmige Bewegung von Ladungen und Magneten erzeugt werden, übergehen, sollen die Bezeichnungen angegeben werden, welche zur Anwendung kommen: $\mathfrak{u}$ ist die Geschwindigkeit, v die Lichtgeschwindigkeit. Für den häufig wiederkehrenden Ausdruck $1 - \frac{u^2}{v^2}$ wird s gesetzt, $\mathfrak{r}$ ist ein Radiusvektor, welcher von dem ruhenden zum bewegten System gezogen wird. Mit γ wird der Winkel bezeichnet, den $\mathfrak{u}$ mit $\mathfrak{r}$ bildet. — Wir wenden uns zunächst zu der Aufgabe, die Kräfte anzugeben, welche von der Bewegung eines Elektrons relativ zu einem zweiten auftreten. Integriert man die Gleichungen, so ergibt sich zunächst allgemein für den Fall einer gleichförmigen Bewegung:

$$\text{(a)} \quad \mathfrak{F} = [\mathfrak{u}\mathfrak{H}] + \mathfrak{C}$$

$$\text{(b)} \quad \mathfrak{H} = \frac{1}{v^2}[\mathfrak{F}\mathfrak{u}] + \mathfrak{K}.$$

$\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{H}$ sind die vom Beobachter gemessenen Werte. Zuweilen ist es wünschenswert, Feldstärken und andere Größen zu verwenden, welche von einem an der Bewegung teilnehmenden Hilfsbeobachter gemessen werden. Diese werden durch den Index o gekennzeichnet. So erkennt man leicht, daß $\mathfrak{u} = -\mathfrak{u}_0$. Die Relativität der Werte von $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{H}$ gelangt durch die Wahl der Integrationskonstanten $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{K}$ zur Geltung. Ist $\mathfrak{F}_0 = 0$, so daß die vom Beobachter gemessenen Werte nur von $\mathfrak{H}_0$ herrühren, so wird $\mathfrak{C} = 0$ gesetzt. Ist hingegen $\mathfrak{H} = 0$, so daß der Hilfsbeobachter nur eine elektrische Kraft $\mathfrak{F}_0$ beobachtet, so wird $\mathfrak{K} = 0$ gesetzt.

Bewegt sich nun ein Elektron relativ zu einem zweiten, so wird $\mathfrak{K} = 0$ und die ponderomoto-

rische Kraftwirkung zwischen beiden ist bestimmt durch den Ausdruck

$$\mathfrak{P}_e = \mathfrak{F} q = \frac{\mathfrak{r}_1 q^2 v^2}{r^2} \frac{s}{\left(1 - \frac{u^2}{v^2}\sin^2\gamma\right)^{3/2}}. \qquad (1)$$

Bei diesem Ausdruck könnte auffallen, daß nicht unterschieden ist zwischen q und q_0, denn der Beobachter wird in der Umgebung des beweglichen Elektrons ein anderes Kraftfeld beobachten wie in der Umgebung des ruhenden, bei dem er sich befindet. Da aber die Ladung in beiden Fällen proportional dem Oberflächenintegral der Kraft ist und dieses Integral identische Werte liefert, so ist $q = q_0$. Man überzeugt sich leicht, daß in der Tat

$$\int \frac{\mathfrak{r}_1}{r^2} \frac{s\, d\mathfrak{g}}{\left(1 - \frac{u^2}{v^2}\sin^2\gamma\right)^{3/2}} = \int \frac{\mathfrak{r}_1}{r^2} d\mathfrak{g},$$

wo $d\mathfrak{g}$ ein vektorielles Flächenelement bedeutet. Es folgt weiter, daß das Oberflächenintegral über eine beliebige Fläche, welche beliebig viele Elektronen bezw. Ladungen einschließt, dasselbe ist als ob die Ladungen ruhten. Von besonderem Interesse ist die Bewegung eines Elektrons zwischen parallelen Kondensatorplatten. Das Elektron bewegt sich relativ zu den an den Platten haftenden Elektronen und positiven Körperatomen. Die Kraft, welche auf das Elektron einwirkt, ist dieselbe, als ob das Elektron ruhte und die Kondensatorplatten sich bewegten. Hier tritt der Gegensatz zur Lorentzschen Theorie deutlich hervor. Bewegt sich ein Elektron A relativ zu B, — B ruht nach Lorentz dann im Äther — so gibt (1) die auf B ausgeübte Kraft richtig an. Aber B wirkt nach Lorentz auf A mit einer anderen ponderomotorischen Kraft, nämlich mit:

$$\mathfrak{P} = q\mathfrak{F} = \frac{\mathfrak{r}_1 q^2 v^2}{r^2}$$

ein. Es ist demgemäß nach Lorentz nicht dasselbe, ob der Kondensator als in Bewegung begriffen angenommen wird, oder das Elektron. Nun könnte es scheinen, als ob die Kaufmannschen Versuche Lorentz recht gäben. Kaufmann setzt für die elektrische Kraft, welche das Kondensatorfeld auf die Strahlen des Radiums ausübt, denselben Wert an, als ob die Elektronen ruhten; und es ließe sich leicht zeigen, daß bei Ansetzung einer anderen Kraft, welche noch eine Funktion der Geschwindigkeit der Elektronen wäre, eine Erklärung der Versuchsresultate angesichts der beschränkten Anzahl möglicher transversaler Massen nicht zu erzielen wäre. Wie sich aber zeigen läßt, führt die Anwendung unseres Prinzips der Relativbewegungen für den von Kaufmann realisierten Spezialfall zum selben Resultat. Durch diese überraschende Tatsache wird ein mächtiges Hindernis, welches sich der Relativität der Bewegungen entgegenstellen könnte, hinweggeräumt.

Man denke sich die beiden Kondensatorplatten von unendlicher Ausdehnung. Um dann die Wirkung sämtlicher an den Platten haftenden Elektronen und positiven Körperatome auf das sich bewegende Elektron zu finden, sind die Kräfte gemäß der durch Gleichung (1) gegebenen Vorschrift vektoriell zu addieren. Bewegt sich das Elektron unter einem beliebigen Winkel ε gegen die positive Platte des Kondensators, so wirkt gemäß (1) eine Kraft:

$$\mathfrak{P}_e = \int \mathfrak{F}\sigma v^2 dg = \frac{-4\pi\sigma v^2 q}{1 - \frac{u^2}{v^2}\sin^2\varepsilon} \left\{ \mathfrak{u}_1 \frac{u^2}{v^2}\sin\varepsilon + \mathfrak{g}_1 \right\}$$

wo σ die konstante Flächendichte der Kondensatorladung und $\mathfrak{g}_1$ eine auf der positiven Platte errichtete Einheitsnormale bedeutet. Bildet z. B. die Bewegungsrichtung einen Winkel von 30^0 mit der Platte, so wird:

$$P_e = 8\pi\sigma v^2 \frac{\sqrt{3+s^2}}{3+s} q$$

und der Winkel α, den F mit der Platte bildet, ist in diesem Falle:

$$\alpha = 30^0 + \arccos \frac{s}{\sqrt{3+s^2}}.$$

Ganz allgemein folgt aus dem Werte von $\mathfrak{P}_e$:

$$\alpha = \varepsilon + \arccos \frac{s\sin\varepsilon}{\sqrt{\cos^2\varepsilon + s^2\sin^2\varepsilon}}.$$

Bewegt sich das Elektron parallel zu den Kondensatorplatten, d. h. ist $\varepsilon = 0$, so findet man denselben Wert für die Gesamtkraft wie für das ruhende Elektron, nämlich den Wert

$$4\pi\sigma v^2 q.$$

Dieses letztere Resultat läßt sich auch noch auf andere Weise ableiten. Bewegt sich nämlich der Kondensator parallel den Platten relativ zu einem dazwischen befindlichen Elektron, so kann wegen der durch Gleichung (1) bedingten Symmetrie der wirkenden Kraft — man bemerke, daß $\sin\gamma$ im Quadrat vorkommt — nur eine senkrecht zu den Platten gerichtete elektrische Feldintensität bestehen. Nun hat die normale Komponente der Feldintensität allgemein den Wert:

$$F_n = 4\pi\sigma v^2$$

und σ hat sich durch die Bewegung gemäß den obigen Ausführungen nicht geändert und deshalb ist auch F unverändert geblieben. Nach der Lorentzschen Theorie ist die Richtung und Größe der auf das Elektron wirkenden Kraft von der Bewegungsrichtung und der Geschwindigkeit unabhängig und gleich $-4\pi\sigma v^2 \mathfrak{g}_1 q$. Durch die angegebenen Formeln läßt sich also zwischen Ätherhypothese und Relativitätsprinzip unterscheiden. Es bedarf

dazu nur einer Modifikation der Kaufmannschen Versuche.

Wir wenden uns nun zu einem zweiten Hauptfalle. Es bewege sich ein Magnetpol von der Stärke 1 relativ zu einem Elektron. Setzt man dann in den Gleichungen (1) und (2) $\mathfrak{E} = 0$, so findet man nach leichter Rechnung für die wirkende ponderomotorische Kraft:

$$\mathfrak{P}_m = -q\mathfrak{H}_m = [\mathfrak{r}_1 \mathfrak{u}] \frac{sq}{r^2\left(1 - \frac{u^2}{v^2}\sin^2\gamma\right)^{3/2}} \quad (2)$$

Von besonderem Interesse ist der Fall, wo ein gleichförmiges Magnetfeld sich relativ zu einem Elektron bewegt, oder was dasselbe bedeutet, wenn ein Elektron sich in einem gleichförmigen Magnetfelde bewegt. Das Feld sei z. B. durch die ebenen, parallelen Polflächen eines ringförmigen Elektromagneten begrenzt. Dann kann man sich das Feld durch ideale positive und negative Belegungen von freiem Magnetismus erzeugt denken. Bezeichnet man mit σ_m die konstante Flächendichte des Magnetismus, so wirkt jedes Flächenelement gemäß Gleichung (2) auf das Elektron mit einer Kraft

$$d\mathfrak{P}_m = [\mathfrak{r}_1 \mathfrak{u}] \frac{sq\sigma_m}{r^2\left(1 - \frac{u^2}{v^2}\sin^2\gamma\right)^{3/2}} dg.$$

Bei der Integration ist nach dem Elektron von jedem Flächenelement dg der Radiusvektor $\mathfrak{r}$ zu ziehen und die so gewonnenen Kraftelemente sind dann zu addieren. Bildet die Bewegungsrichtung einen beliebigen Winkel ε mit der Platte der positiven Belegung, so ergibt sich die gesamte auf das Elektron wirkende Kraft zu:

$$\mathfrak{P}_m = \frac{4\pi q\sigma_m}{1 - \frac{u^2}{v^2}\sin^2\varepsilon}\left[\mathfrak{g}_1 \mathfrak{u}\right].$$

Auch hier fällt die Abweichung vom Lorentzschen Ausdruck auf.

Bildet die Bewegungsrichtung einen Winkel von 30° mit der positiv belegten Platte, so wirkt das gleichförmige Feld mit einer Kraft:

$$P_m = 8\pi q\sigma_m u \frac{\sqrt{3}}{3+s}$$

auf das Elektron. Dieser Ausdruck ist, ähnlich wie der oben für die Wirkung des Kondensatorfeldes abgeleitete, durch eine Modifikation der Kaufmannschen Experimente prüfbar. Bewegt sich das Elektron parallel zu den Platten des Elektromagneten, so wird $\sin\varepsilon$ null und die Kraft wird

$$P_m = 4\pi\sigma_m u q.$$

Dieser Ausdruck läßt sich auch schreiben:

$$q H_0 u,$$

d. h. in diesem Spezialfall ergibt sich dieselbe Kraft wie bei der Lorentzschen Theorie.

Es ist noch erwähnenswert, daß der sich bewegende Ringmagnet auf einen ruhenden Einheitspol mit der Kraft

$$H = 4\pi\sigma_m \frac{\sqrt{\cos^2\varepsilon + s^2\sin^2\varepsilon}}{1 - \frac{u^2}{v^2}\sin^2\varepsilon}$$

wirkt.

Die Symmetrie der Ausdrücke für $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{F}$ gestattet nämlich ohne weiteres, die Kraft anzugeben, welche zwei fingierte, in relativer Bewegung zueinander begriffene Magnetpole von der Stärke 1 aufeinander ausüben. Man findet leicht:

$$\mathfrak{H} = \frac{\mathfrak{r}_1}{r^2} \cdot \frac{s}{\left(1 - \frac{u^2}{v^2}\sin^2\gamma\right)^{3/2}}.$$

Die bisher angegebenen ponderomotorischen Kräfte beziehen sich auf Systeme, in welchen entweder nur $\mathfrak{F}_0$ oder $\mathfrak{H}_0$ vorhanden waren. Sind beide Vektoren gleichzeitig vorhanden, so setzt sich die gesamte ponderomotorische Kraft additiv aus zwei Beträgen zusammen, indem man den ersten Teil so berechnet, als ob $\mathfrak{H}_0$ nicht vorhanden wäre, und den zweiten Teil, als ob $\mathfrak{F}_0$ nicht vorhanden wäre.

Wendet man diese Vorschrift auf die Wechselwirkung zweier paralleler Kreisströme an, so ergibt sich das Ampèresche Analagon der magnetischen Doppelschichten. Die rein elektrischen Kräfte verschwinden nämlich im Gegensatz zur Lorentzschen Theorie in diesem Spezialfall.

§ 2. Es ist von wesentlicher Bedeutung, zu untersuchen, ob das Relativitätsprinzip gestattet, einen ähnlichen Ausdruck für die elektromagnetische Energie abzuleiten, wie Maxwell ihn erhalten hat. Infolge der Relativität der Werte von $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{H}$ könnte auch die Energie nur eine relative sein und die Lokalisierung der Energie fiele natürlich ganz fort. Mit anderen Worten, der Ausdruck für die Energie hat nur die Bedeutung eines rein mathematischen Äquivalentes. Transformiert man nun ganz in derselben Weise wie Lorentz, so erhält man unter Zuhilfenahme der Gleichungen I bis IV:

$$dt\int \mathfrak{F}\mathfrak{u}\varrho\, d\tau = -\frac{1}{8\pi} d\int \mathfrak{H}^2 d\tau - \frac{d}{8\pi v^2}\int \mathfrak{F}^2 d\tau - \frac{dt}{4\pi}\int [\mathfrak{F}\mathfrak{H}]\, d\tau,$$

$d\tau$ bedeutet hier ein Volumelement.

Es ist ferner von Wichtigkeit, darauf hinzuweisen, daß die gesamte ponderomotorische Kraft, die auf die an der Materie haftenden Elektronen wirkt, sich so transformieren läßt,

daß man dafür den bekannten Ausdruck erhält:

$$\int \varrho \mathfrak{F} d\tau = \frac{1}{4\pi v^2} \frac{d}{dt} \int [\mathfrak{F}\mathfrak{H}] d\tau.$$

Und hieraus lassen sich weiter in ganz analoger Weise, wie bei Lorentz, die elektromagnetischen Massen eines Elektrons für quasistationäre Bewegungen ableiten. Sind zwei Elektronen in relativer Bewegung zueinander begriffen, so ist es offenbar gleichgültig, welchem von den beiden ich die elektromagnetische Bewegungsgröße zuschreibe und daraus folgt, daß auch die Massen relativ sind. Da wir ein kugelförmiges starres Elektron zugrunde legen, so finden wir dieselben Formeln, welche M. Abraham dafür berechnet hat. Auf den Beweis soll hier nicht eingegangen werden. Er ergibt sich aus den obigen Formeln.

§ 3. Die angegebenen Gesetzmäßigkeiten gelten auch für die komplizierteren Wirkungen, welche von Aggregaten und Elektronen und Magnetonen herrühren. Diese Wirkungen werden durch Summierung der Einzelwirkungen erhalten. In der ponderablen Materie bedingen die Lagen und Bewegungszustände von unzähligen Elektronen die äußeren Wirkungen in so komplizierter Weise, daß man zur Erklärung der Wahrnehmungen zur Berechnung von Mittelwerten gezwungen ist. Man gelangt zu ganz analogen Ausdrücken wie sie Lorentz erhalten hat. Und es ist von Interesse, daß auch in den bekannten Fällen des Röntgenstromes und des Fizeauschen Versuchs mit dem strömenden Wasser dieselben Werte erhalten werden, wie auf Grund der Lorentzschen Theorie. Bei dem ersteren Versuch berechnet man nach Gleichung (1) und (2) die Kraftwirkung, welche die an der dielektrischen Platte haftenden, die freien Ladungen darstellenden, bewegten Elektronen auf einen Magnetpol ausüben. Vernachlässigt man dann $\frac{u^2}{v^2}$ gegen 1, so erhält man den von Eichenwald verifizierten Ausdruck.

Bonn a/Rh., Physik. Institut den 4. 7. 06.

(Eingegangen 6. Juli 1906.)

Über den Ionisationsbereich der α-Strahlen des Aktiniums.

Von O. Hahn.

In früheren Mitteilungen[1]) habe ich über die Methoden berichtet, den Ionisationsbereich in Luft für die verschiedenen α-Strahlen des Thoriums zu bestimmen. Die vorliegende Mitteilung enthält eine ähnliche Untersuchung über den Bereich der α-Strahlen der verschiedenen Aktiniumprodukte.

Abgesehen von der theoretischen Wichtigkeit der Bestimmung des Ionisierungsbereichs für jedes der verschiedenen Produkte, habe ich diese Untersuchungen auch dadurch von Wert gefunden, daß sie einen Einblick geben in die radioaktiven Veränderungen, die in dem neuen Produkte Radioaktinium[1]) vor sich gehen.

Die vorliegende Mitteilung gibt also einen Bericht über den Ionisationsbereich der α-Partikeln von folgenden Produkten:

1. Aktiver Beschlag,
2. Aktinium X,
3. Radioaktinium,
4. Aktiniumemanation.

(Ich wähle diese merkwürdige Reihenfolge lediglich aus Zweckmäßigkeitsgründen.)

Die für die Untersuchung zur Verfügung stehenden Präparate waren einerseits Aktinium (Emanium) von Giesel, Aktivität etwa 300, das mir von Prof. Rutherford zur Verfügung gestellt war; andererseits Aktinium von Debierne, Aktivität etwa 700, das mir von Sir William Ramsay gütigerweise geliehen worden war.

Die experimentelle Anordnung war dieselbe, wie ich sie beim Thorium verwandt habe, und ähnlich der, wie sie vorher von Bragg und Kleeman angewendet wurde bei ihrer Untersuchung über den Ionisationsbereich der α-Strahlen der verschiedenen Radiumprodukte.

Es ist daher wohl nicht mehr nötig, die Einzelheiten des Apparates und der Methode zu beschreiben.

Wie ich in meiner letzten Mitteilung ausgeführt habe, bestand bei der Untersuchung der Ionisation der Thoriumprodukte die Hauptschwierigkeit in dem starken Emanationsvermögen, das alle Thorium X enthaltenden Präparate besitzen. Um die von der α-Wirkung der Emanation herrührenden Störungen so weit als möglich zu vermeiden, war das aktive Präparat in einen Trichter gebracht und durch diesen Trichter ein konstanter Luftstrom gesandt worden, der die Emanation mit sich fortnehmen sollte. Für eine einigermaßen beträchtliche Entfernung des aktiven Präparates von der Meßkammer hatte diese Anordnung zur Zufriedenheit gearbeitet; für geringe Entfernungen dagegen konnten Störungen nicht vermieden werden. In einigen Fällen war das aktive Präparat mittels einer dünnen Glimmerplatte luftdicht abgedeckt worden, wodurch ein Entweichen der Emanation in die umgebende Luft verhindert wurde.

Beim Aktinium sind die Störungen, die von der Emanation herrühren, noch größer, ob-

1) Diese Zeitschr. **7**, 412, 456, 1906.

1) O. Hahn, Berl. Ber. 1906, S. 605.

gleich die verwandten Präparate wohl durchschnittlich schwächer aktiv waren, als die Radiothoriumpräparate. Es rührt dies von dem so schnellen Zerfall der Aktiniumemanation her (halber Wert in 3,7 Sek.), die zum weitaus größten Teil ihre Umsetzung erfahren hat, bevor sie noch von einem sehr kräftigen Luftstrom mitgerissen werden kann. Die Wirkung der α-Strahlen ist also in diesem Falle viel stärker, und Störungen durch die Emanation werden daher immer beobachtet. Der einzige Weg, diese Schwierigkeit zu umgehen, besteht darin, daß man die emanierende Substanz mit einem Glimmerschirm luftdicht abschließt und dessen Hemmungskraft für die α-Strahlen später durch einen besonderen Versuch bestimmt.

Ionisationskurve der α-Strahlen des aktiven Beschlags von Aktinium.

Es war von besonderem Interesse, die Ionisationskurve der α-Partikeln des aktiven Beschlags von Aktinium aufzunehmen, da die Versuche mit dem aktiven Beschlag des Thoriums[1]) einwandfrei gezeigt hatten, daß dieser aus zwei wohl charakterisierten α-Strahlenprodukten bestand, während man bis dahin nur eines vermutet hatte.

Die Untersuchung des aktiven Beschlags von Aktinium bietet keine der oben erwähnten Schwierigkeiten, da er leicht in reinem Zustande und in äußerst feiner Schicht erhalten werden kann.

Der aktive Beschlag wurde an einem etwa 1 cm langen dünnen Kupferdraht gesammelt, indem man den Draht als einzigen negativ geladenen Körper der Emanation einer möglichst beträchtlichen Menge von Aktinium aussetzte. Die Messungen der Ionisation wurden etwa 10 bis 15 Minuten nach Unterbrechung der Expositionszeit begonnen.

Nach dieser Zeit folgt die Abnahme der Aktivität des aktiven Beschlags nahezu einem Exponentialgesetz mit der Periode von 36 Min. Die zu den verschiedenen Zeiten während der Messung beobachteten Stromstärken hatten daher für diese Abnahme der Aktivität eine Korrektur zu erfahren. Diese wurde sehr einfach durch Extrapolation aus der bekannten Abfallskurve des aktiven Beschlags ermittelt.

Die Aktivität des Drahtes war schon zu Beginn des Versuchs nicht sehr stark, und da sie während des Versuchs auch noch so schnell abnimmt, so konnte man mit einem Draht nur ungefähr die Hälfte der Ionisationskurve mit hinreichender Genauigkeit aufnehmen, während dann der Draht zu schwach aktiv wurde. Zur Vervollständigung der Kurve mußte ein zweiter Draht verwandt werden. Die beiden Kurvenhälften werden dann an korrespondierenden Punkten aneinander gefügt und ergaben dann die ganze Ionisationskurve mit größerer Genauigkeit. Figur 1 gibt die Kurve, wie sie auf diesem Wege für den aktiven Beschlag von Aktinium erhalten wurde.

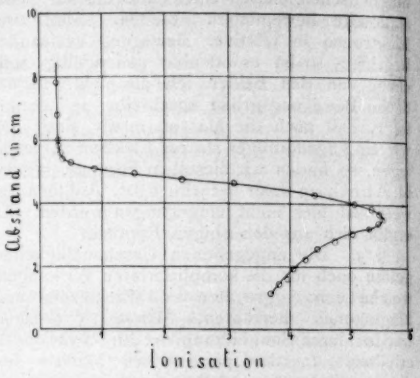


Fig. 1.

Aus der Form der Kurve ersieht man deutlich, daß sie die Kurve für ein einheitliches α-Strahlenprodukt vorstellt. Die Ionisation durch α-Strahlen beginnt bei einer Entfernung von 5,50 cm, nimmt sehr schnell zu, erreicht ein Maximum bei etwa 3,6 cm und nimmt dann mit abnehmender Entfernung von der Strahlenquelle allmählich ab. Die Kurve wurde aufgenommen bis zu einer Entfernung von 1 cm zwischen der Meßkammer und dem aktiven Draht, und es ist durchaus unwahrscheinlich, daß noch eine neue Gruppe von α-Partikeln unter 1 cm in die Ionisationskammer eintreten könnte.

Es ist hieraus zu schließen, daß der aktive Beschlag des Aktiniums eine einheitliche Sorte von α Strahlen aussendet, die die Fähigkeit haben, die Luft bis zu einer Entfernung von 5,50 cm zu ionisieren.

Da der aktive Beschlag des Thoriums zwei verschiedene Sorten von α-Partikeln aussendet, so sehen wir hier einen interessanten Unterschied in der Art des Atomzerfalls von Thorium und Aktinium.

Ionisationskurve der α-Strahlen von Aktinium X.

Die Bestimmung des genauen Ionisationsbereichs der α-Strahlen, die vom Aktinium X ausgesandt werden, bietet wegen seiner beständigen Emanationsabgabe große Schwierigkeiten.

1) Diese Zeitschr. 7, 412, 1906.

Das Aktinium X wurde nach derselben bekannten Methode hergestellt, wie ich sie in meiner früheren Mitteilung für die Abscheidung des Thorium X beschrieben. Wenn man eine Aktiniumlösung mit Ammoniak fällt, so kommt der Niederschlag nicht gleich vollständig heraus. Das anfangs klare Filtrat scheidet allmählich noch eine weitere Portion aus, und diese Abscheidung kann unter Umständen recht lange Zeit in Anspruch nehmen. Für die vorliegende Untersuchung war eine sehr dünne Schicht von Aktinium X erforderlich, es war daher für ein klarbleibendes Filtrat Sorge zu tragen. Außerdem hat man sich möglichst reiner Chemikalien zu bedienen, und es ist überhaupt ratsam, so wenig als möglich Flüssigkeit zu verwenden.

Das Aktinium X wurde auf einem flachen Platindeckel eingedampft und dann zur Entfernung der Ammoniumsalze kurze Zeit stark erhitzt. Hierbei wird auch der aktive Beschlag entfernt, aber da er von der Emanation so sehr schnell wieder regeneriert wird, so ist es schwer, eine Ionisationskurve für Aktinium X allein zu bekommen. Etwas Aktinium B würde immer anwesend sein.

Weiter unten werden wir aber sehen, daß der Ionisationsbereich der α-Partikeln von Aktinium X größer ist als der von Aktinium B und der Emanation; die Gegenwart der beiden letzteren bedeutet also für die Bestimmung des Maximalbereichs der α-Partikeln von Aktinium X keine Störung.

Bei den ersten Versuchen zur genauen Bestimmung dieses Maximalbereichs stieß ich auf große Schwierigkeiten. Selbst auf eine Entfernung von über 8 cm wurde eine geringe, von α-Strahlen herrührende Ionisation beobachtet. Die erste Vermutung war daher die, daß geringe Mengen von Thorium X und daher auch Thorium C anwesend wären, die diesen ersten Effekt ausmachen würden. Schließlich wurde aber erkannt, daß diese Wirkung nur von der Gegenwart der Aktiniumemanation herrührte, die sich eben so schnell umsetzt, daß sie auch durch den starken Luftstrom nicht beseitigt wurde.

Um genaue Resultate zu bekommen, ergab sich die Notwendigkeit, das Aktinium X luftdicht mit einer dünnen Glimmerplatte zu bedecken. Die Platte wurde direkt auf den Boden des aktiven Platindeckels angewachst, und die geringe Spur von Aktinium X, die an den Seitenwandungen des Deckels haftete, mit Zinnfolie bedeckt, um ein Entweichen der der α-Partikeln von der Wand zu verhindern. Aber auch in diesem Falle kam eine geringe Menge von Emanation durch die Zinnfolie in die umgebende Luft.

Ein besonderer Versuch mit Thorium C zeigte, daß die Glimmerplatte in ihrer Hemmungskraft 1,20 cm Luft entsprach. In den Kurven der Fig. 2 ist die diesem Betrag entsprechende Korrektion schon angebracht, so daß die Figur den tatsächlichen Bereich der α-Partikeln angibt.

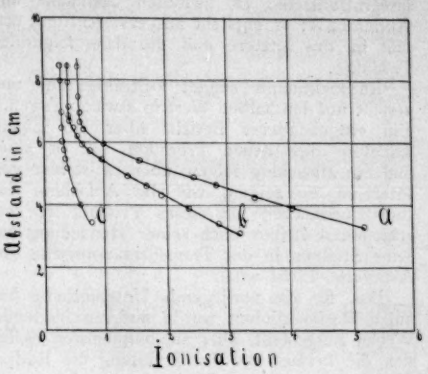


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt die für das Aktinium X erhaltenen Kurven.

Kurve a ist die Kurve für ein frisch hergestelltes Präparat.

Kurve b zeigt die Kurve, als das Präparat 15 Tage alt war.

Kurve c zeigt die Kurve, als das Präparat 42 Tage alt war.

Die von α-Strahlen herrührende Ionisation beginnt bei etwa 6,55 cm. Diese Zahl ist das Mittel aus mehreren Versuchen und ist wahrscheinlich innerhalb 1 mm genau. Die Ionisationskurven für die verschiedenen Zeitintervalle sind angeführt, um zu zeigen, daß tatsächlich Aktinium X vorlag, dessen Aktivität, wie Godlewski gezeigt hat, in 10 Tagen auf den halben Wert zerfällt.

Wegen der Verwendung der Glimmerplatte ist es nicht möglich, die Ionisationskurve näher zu der Strahlenquelle hin aufzunehmen, als es in der Figur geschehen ist. Die Anwesenheit der Emanation und des Aktiniums B bringen, wie schon oben angeführt, in die Bestimmung des Maximalbereichs der α-Partikeln von Aktinium X keinen Fehler. Die Abwesenheit von wohlcharakterisierten Knicken in der Figur war zu erwarten, da, wie wir sehen werden, die α-Partikeln der Emanation und des Aktiniums B ungefähr denselben Durchdringungsbereich haben, und das zur Verwendung gelangende Strahlenbündel nicht sehr eng war.

Das Resultat zeigt uns also, daß der Ioni-

sationsbereich der α-Partikeln von Aktinium X für Luft etwa 6,55 cm beträgt.

Ionisationskurve der α-Strahlen von Radioaktinium.

Die Stellung dieses Produkts in der Desintegrationsreihe ist zwischen Aktinium und Aktinium X; es entsteht aus ersterem und zerfällt in das letztere und die dann folgenden Produkte.

Radioaktinium sendet α-Strahlen aus und zerfällt auf den halben Wert in etwa 20 Tagen.[1]) Ein eingehenderer Bericht über die Eigenschaften des neuen Produkts soll in einer anderen Mitteilung folgen, aber es ist hier von Interesse, zu zeigen, wie die Aufnahme der Ionisationskurven für dieses Produkt zu verschiedenen Zeiten nach seiner Herstellung auf seine Stellung in der Transformationsreihe des Aktiniums Licht wirft.

Das für die vorliegende Untersuchung benutzte Radioaktinium wurde auf verschiedenen Wegen hergestellt, aber am bequemsten stellte sich die heraus, die der Trennung des Radiothoriums von seinen Produkten durchaus entsprach.

Zur vollständigen Entfernung des Aktinium X wurde die Aktiniumlösung nacheinander fünfmal mit Ammoniak gefällt.

Ganz wie im Falle des Radiothoriums werden auch hier die letzten Fällungen nur noch unvollständig ausgeführt. Es wird also nur noch so viel Ammoniak zugefügt, daß immer nur ein kleiner Teil des mit Ammoniak fällbaren Produkts tatsächlich ausgefällt wird. Dadurch werden die Mengen gefällten Produkts sehr schnell kleiner und das Aktinium selbst bleibt zum größten Teil in Lösung.

Das Radioaktinium kommt zum großen Maße immer in den ersten Niederschlag, und seine allmähliche Trennung vom Aktinium wird erreicht. Natürlich kann man das nicht gleich sehen, aber die elektroskopische Untersuchung zeigt, daß der Prozeß tatsächlich so ausgeführt werden kann. Auf diesem Wege der fraktionierten Fällung ist es nicht schwer, eine Schicht Material zu erhalten, die zur Aufnahme der Ionisierungskurve hinreichend dünn und dennoch genügend aktiv ist.

Fig. 3 gibt die Kurve für Radioaktinium allein, frei von Aktinium X und dem aktiven Beschlag. Die Aktivität des Präparats war nicht sehr groß, daher sind die Abszissen nicht in der für die übrigen Figuren verwandten Einheit aufgezeichnet, sondern mit 2,5 multipliziert.

1) Die oben angegebene Periode von 20 Tagen ist nur annähernd richtig und wahrscheinlich etwas zu hoch. Für den vorliegenden Zweck wäre eine exaktere Bestimmung der Periode ohne Wichtigkeit; sie soll natürlich noch ausgeführt werden.

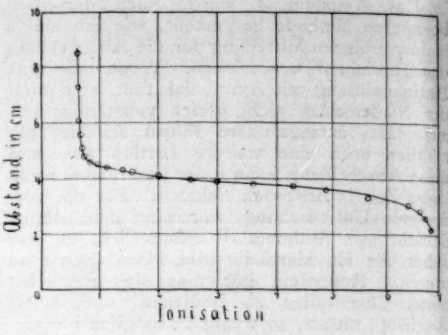


Fig. 3.

Man sieht, die Kurve bietet die charakteristischen Merkmale, wie man sie für einen dünnen Film eines einheitlichen α-Strahlenprodukts erwartet.

Der Maximaldurchdringungsbereich für die α-Strahlen ist 4,8 cm, und dieser Wert ist wahrscheinlich innerhalb eines halben Millimeters genau.

Radioaktinium nimmt zunächst an Aktivität zu, da es Aktinium X und die dann folgenden Produkte bildet. Man sollte daher auch aus den Ionisationskurven das Erscheinen der übrigen Produkte verfolgen können. Und das ist tatsächlich der Fall.

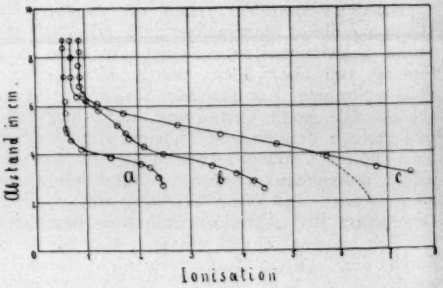


Fig. 4.

Die Kurven b und c der Figur 4 wurden 4 bezw. 21 Tage nach der Herstellung des Präparats aufgenommen. Die Kurve a zeigt die normale Kurve für Radioaktinium selbst im selben Maße gezeichnet unmittelbar nach seiner Herstellung.

Man erkennt aus den Kurven b und c, daß hier die von α-Strahlen herrührende Ionisierung schon bei einer Entfernung von ungefähr 6,6 cm beginnt. Diese rührt von den α-Partikeln des frisch entstandenen Aktinium X her, von dem

wir weiter oben sahen, daß seine α-Strahlen einen Penetrationsbereich von 6,55 cm haben.

Nach vier Tagen ist noch nicht das Gleichgewicht zwischen dem Radioaktinium und dem Aktinium X erreicht; die Kurve b zeigt also noch nicht genügend Aktinium X, um den Eintritt der α-Partikeln des Radioaktiniums bei 4,8 cm zu verschleiern; wir sehen noch einen undeutlichen Knick. Nach 20 Tagen ist Gleichgewicht hergestellt und die Maximalaktivität erreicht. Die zu dieser Zeit aufgenommene Kurve c ist regelmäßiger, denn Aktinium X und seine folgenden α-Produkte, darunter die störende Emanation, sind in großer Menge vorhanden, irgendein ausgesprochener Knick in der Kurve ist nicht mehr zu sehen.

Die ausgesprochenen Störungen, die von der Emanation herrühren, lassen sich deutlich vor Augen führen durch Abänderung der Versuchsbedingungen. Der Satz von Messingröhren, jede 1,1 cm hoch, wurde entfernt und ein anderer von der Höhe 0,4 cm wurde aufgesetzt. Ich habe früher mitgeteilt, daß diese Röhren dazu dienen, ein möglichst enges und vertikales Strahlenbündel zu erzielen. In dem Falle, wo die Röhren nur 0,4 cm hoch sind, kann die Luft besser an das Präparat herankommen und einen größeren Teil der Emanation mitnehmen, bevor sie zersetzt ist. Der untere Teil der Kurve, die also mit diesem Satz von Röhren erhalten wurde, zeigt eine deutliche Biegung nach unten, sich so den Kurven für nicht emanierende Produkte nähernd.

In einem anderen Versuch wurde der Luftstrom überhaupt unterbrochen, die ganze Emanation kann nun aufwärts diffundieren und gibt die größtmöglichen Störungen.

Die so erhaltene Kurve zeigt nun nahe an der Strahlenquelle eine Neigung nach oben statt nach unten, gibt also das entgegengesetzte Bild, das sie unter nicht störenden Verhältnissen zeigen würde. Figuren hierfür sind nicht gezeichnet.

Vielleicht hätte man noch bessere Kurven erhalten, wenn es möglich gewesen wäre, Löcher durch den mit der aktiven Substanz bedeckten Porzellantiegel zu bohren, was eine direktere Einwirkung der Luft auf die Substanz ermöglicht hätte. Experimentelle Schwierigkeiten stehen dem entgegen.

Die Kurven in Fig. 4 lassen nicht erkennen, ob das verwandte Radioaktiniumpräparat frei von Aktinium war oder nicht. Da letzteres nämlich keine α-Strahlen aussendet, so würde es die Kurve nicht beeinflussen. Das läßt sich aber auf anderem Wege erkennen. Die Aktivität des Radioaktiniums und seiner Produkte, nachdem es nach etwa 20 Tagen ein Maximum erreicht hat, fängt dann an abzufallen und folgt schließlich einem Exponentialgesetz mit der Periode von etwa 20 Tagen. Wenn Aktinium selbst in normaler Menge anwesend ist, so fällt die Aktivität nicht ab, sondern bleibt auf ihrem Maximalwert stehen. Ist etwas Aktinium vorhanden, so fällt die Aktivität zwar etwas ab, erreicht aber nach einiger Zeit einen Gleichgewichtszustand, der nur von der Menge des vorhandenen Aktiniums abhängt. Dies ist augenscheinlich, da ja das Aktinium das Radioaktinium und die folgenden Produkte bildet.

Wir sehen nun in der Kurve 5, daß kein nennenswerter Betrag von Aktinium in unserem Radioaktiniumpräparat hat sein können.

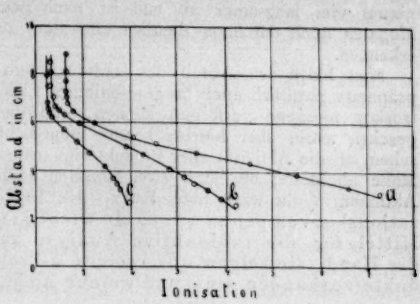


Fig. 5.

Die Kurve a (Fig. 5) ist dieselbe wie die Kurve c der Fig. 4; sie stellt das Radioaktinium vor in seiner Maximalaktivität, wenn es im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten sich befindet. Die Kurven b und c wurden aufgenommen 39 und 71 Tage nach diesem Maximum. Man erkennt, daß die drei Kurven sehr ähnliche Gestalt haben, daß also die von jedem α-Produkt herrührende Aktivität im selben Maße abnimmt. Um die drei Kurven getrennt voneinander aufzuzeichnen, wurden die von den β-Strahlen und der natürlichen Aktivität des Gefäßes etc. herrrührenden vertikalen Teile der Kurven für die Kurve a etwas nach rechts, für c etwas nach links verschoben.

Die Kurve c zeigt keine starke Ionisation mehr und läßt sehr nahe den richtigen Maximalbereich der α-Strahlen des Aktinium X erkennen. Die Kurven b und besonders a, die noch von dem stärkeren Radioaktinium herrühren, zeigen einen Eintritt von α-Partikeln in die Meßkammer bei einer Entfernung etwas größer als 6,6 cm. Wiederum ist dies durch die Anwesenheit der Emanation zu erklären, deren Wirkung wir verschiedentlich diskutiert haben.

Die drei Kurven der Fig. 5, die den Zerfall des Radioaktiniums erkennen lassen, sind den Aktinium X-Kurven der Fig. 2 sehr ähnlich an äußerer Gestaltung. Der einzige Unter-

schied ist der, daß in der Fig. 5 noch die α-Strahlen des Radioaktiniums bei einer Entfernung von 4,8 cm sich den übrigen α-Strahlen zugesellen. Die unter den gegebenen Bedingungen aufgenommenen Kurven lassen indes wohl kaum einen Unterschied erkennen. Eine auffallende Verschiedenheit zeigt sich hingegen in den Zeiten, während deren die Ionisation bei beiden Produkten abnimmt. Die Ionisation von Aktinium X nimmt exponential ab mit einer Periode von 10 Tagen; nach 50 Tagen ist kaum noch eine Wirkung zu erkennen. Die Ionisation des Radioaktiniums dagegen nimmt viel langsamer ab und ist nach zwei Monaten noch durchaus deutlich und stark zu erkennen.

Man hätte den Abfall des Radioaktiniumpräparats natürlich auch im gewöhnlichen Elektroskop messend verfolgen können, und das geschah auch, aber hierbei konnte man nicht sehen, ob die Aktivität aller Produkte im selben Maße abnähme; ob nach zwei Monaten noch Aktinium X da wäre usf. Kurz, die Ionisationskurven geben uns so ein wichtiges Mittel für die radioaktive Analyse an die Hand, sie zeigen uns, welche α-Produkte vorhanden sind und welche nicht.

Ionisationsbereich der α-Partikeln der Aktiniumemanation.

Die zur Bestimmung des Durchdringungsbereichs der α-Partikeln der Aktiniumemanation angewandte Methode war durchaus dieselbe, wie ich sie für die Emanation des Thoriums in meiner jüngsten Mitteilung[1]) beschrieben habe. Die Emanation wurde mit einem langsamen Luftstrom durch ein flaches Büchschen geleitet, dessen Deckel aus einem dünnen Glimmerplättchen bestand. Das Hemmungsäquivalent des Glimmers für Luft mußte in einem besonderen Versuche bestimmt werden, wie ebenfalls früher angegeben wurde. Ein kleiner verstellbarer Zinksulfidschirm befand sich senkrecht über dem Glimmer und konnte in jede beliebige Entfernung zu ihm gebracht werden. Der Punkt, bei dem die Szintillationen der α-Partikeln, die den Glimmer durchdrungen hatten, noch eben sichtbar waren, wurde angenommen als der Maximalpunkt, bei dem die α-Partikeln tatsächlich noch Szintillieren hervorrufen.

Ich habe schon früher hervorgehoben, daß dieser Maximalpunkt wohl nicht ganz an den Maximalbereich der α-Partikeln heranreicht, den man findet, wenn man sich der elektrischen Methode der Bestimmung bedient. Es fand sich etwa ein Unterschied von 0,3 cm, eine Zahl, die naturgemäß subjektiv ist und wohl bei verschiedenen Beobachtern verschieden sein kann. Nimmt man das Mittel aus verschiedenen Beobachtungen, die recht befriedigend untereinander stimmten, und bringt man die Korrektur an von 0,3 cm für die größere Empfindlichkeit der elektrischen Methode und 1,2 cm für das Hemmungsäquivalent des benutzten Glimmers zur Luft, so ergibt sich für die Entfernung, bei der die α-Partikeln der Aktiniumemanation aufhören, die Luft zu ionisieren, 5,8 cm. Diese Zahl mag in geringen Grenzen unkorrekt sein, denn aus den bei Gelegenheit der Bestimmung der Thoriumemanation angegebenen Gründen ist die ganz genaue Bestimmung der Szintillationsgrenze nicht leicht.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über den Durchdringungsbereich der verschiedenen α-Strahlenprodukte des Aktiniums. Zur Vervollständigung und zum Vergleiche füge ich die Zahlen für die verschiedenen Thoriumprodukte bei, wie ich sie in meiner letzten Mitteilung angab, und ebenso bringe ich die von Bragg und Kleeman bestimmten Zahlen für die Radiumprodukte.

Mit Ausnahme der α-Strahlen des Uraniums ist somit der genaue Ionisationsbereich der α-Strahlen sämtlicher Radioelemente bestimmt.

1) l. c.

Tabelle 1.

Produkt	Bereich der α-Partikeln in Luft bei Atmosphärendruck u. Temperatur [1])	Produkt	Bereich der α-Partikeln in Luft bei Atmosphärendruck und Temperatur	Produkt	Bereich der α-Partikeln in Luft bei Atmosphärendruck und Temperatur
Radioaktinium	4,8 cm	Radiothorium . . .	3,9 cm	Radium	3,50 cm
Aktinium X	6,55 „	Thorium X	5,7 „	Emanation	4,33 „
Emanation	5,8 „	Emanation	5,5 „	Radium A	4,83 „
Aktinium B	5,50 „	Thorium B	5,0 „	Radium C	7,06 „
		Thorium C	8,6 „	Radium F [2])	3,86 „

1) Der Druck und die Temperatur während dieser Untersuchung änderten sich nicht in solchem Maße, daß dadurch Differenzen in dem Bereich der α-Partikeln konstatiert werden konnten.
2) Nach M. Levin, Americ. Journ. of Science, Juli 1906.

Man sieht aus der Tabelle, daß der Bereich der α-Partikeln der Thoriumprodukte in größeren Grenzen wechselt, als der für die Radiumprodukte, und dieser wieder mehr als der für die Aktiniumprodukte. So ist z. B. der größte Unterschied im Durchdringungsvermögen der Thorium α-Produkte 4,7 cm, für die Radiumprodukte ist er 3,56 cm und für die des Aktiniums nur 1,75 cm.

Eine sehr interessante Beziehung zeigt uns ein Vergleich des Ionisationsbereichs der α-Partikeln von Thorium und Aktinium. In der folgenden Tabelle (Tabelle 2) sind die verschiedenen Produkte nach der Größe des Durchdringungsbereichs ihrer α-Partikeln angeordnet, also, daß jedes folgende Produkt einen weiteren Durchdringungsbereich für seine α-Strahlen hat, als das vorhergehende.

Tabelle 2.

Bereich der α-Partikeln cm	Produkt	Bereich der α-Partikeln cm	Produkt
4,8	Radioaktinium	3,9	Radiothorium
5,50	Aktinium B	5,0	Thorium B
5,8	Akt.-Emanation	5,5	Th.-Emanation
6,55	Aktinium X	5,7	Thorium X
		8,6	Thorium C

Man sieht hier deutlich, daß jedes korrespondierende Produkt des Aktiniums und Thoriums in der Tabelle tatsächlich den gleichen Platz einnimmt. Der einzige Unterschied ist der, daß wir im Aktinium keinerlei dem Thorium C entsprechenden Körper vorfinden.

Die Ähnlichkeit in der Natur der Zerfallsprodukte der beiden Elemente Thorium und Aktinium ist schon oft hervorgehoben worden und auch diese neue hier gefundene Übereinstimmung ist wahrscheinlich nicht nur zufällig, und läßt vermuten, daß in der Art des Atomzerfalls dieser beiden Körper eine sehr nahe Beziehung zu herrschen scheint.

Wiederum möchte ich Herrn Professor Rutherford meinen Dank aussprechen für das dauernde Interesse, das er an dieser Arbeit nahm, und so manchen gütigen Rat, den ich von ihm erhielt.

Physikalisches Institut der Mc. Gill-Universität Montreal (Kanada), 5. Juli 1906.

(Eingegangen 7. Juli 1906.)

Über die Einwirkung von Radiumemanation auf den menschlichen Körper.

Von S. Loewenthal.

Bei meinen Versuchen handelte es sich um die Feststellung, ob geringe Mengen von Emanation irgendeine erkennbare konstante Reaktion im gesunden oder kranken menschlichen Körper hervorzurufen vermögen. Hierzu sollten bestimmte Mengen Emanation den Versuchspersonen auf verschiedenen Wegen einverleibt werden. Als Träger der Emanation diente Leitungswasser. Das mir von Herrn Prof. Giesel gütigst zur Verfügung gestellte, in Wasser unlösliche Radiumpräparat bestand in 1 g Radiumbaryumcarbonat entsprechend einem Gehalt von 0,3 mgr Radiumbromid. Dies Präparat wurde in einem kleinen Glasfläschchen, um Materialverluste zu vermeiden, mit Pergamentpapier abgeschlossen und in ein größeres Glasgefäß mit $^1/_4$ Liter Leitungswasser versenkt und luftdicht verschlossen gehalten. Die Bestimmung des jeweiligen Emanationsgehaltes geschah mittels des Elster-Geitelschen Elektroskops in folgender Weise. In einer Glasflasche von 2 Liter Inhalt wird 1 Liter Leitungswasser mit 1 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit versetzt, mit der darüber stehenden Luft kräftig geschüttelt und 1 Stunde stehen gelassen. Um das ganze in die Luft des Gefäßes übergetretene Emanationsquantum in die Metallglocke des Elektroskops zu bringen, wird die Luft aus der Flasche mittels doppelt durchbohrten Gummistopfens durch nachfließendes Wasser aus einem zweiten Gefäß in die Metallglocke hineinverdrängt, nachdem in letzterer durch kräftiges Aussaugen Unterdruck erzeugt ist.

In der Folgezeit ergaben die Prüfungen des emanationshaltigen Wassers, je nach dem rascheren oder langsameren Verbrauch, einen durchschnittlichen Voltverlust von 1000—1500 Volt pro Stunde für 1 ccm.[1])

Von dieser Flüssigkeit wurden bestimmte Quantitäten den Versuchspersonen auf verschiedenen Wegen einverleibt. Um die zulässige, für den gesunden Menschen unschädliche Dosis festzustellen, ging ich von der von Elster und Geitel[2]) gefundenen Tatsache aus, daß sich im Körper von Personen, die viel mit Radium arbeiten, erhebliche Mengen von Emanation ansammeln, welche in der Ausatmungsluft und im Urin der Betreffenden nachweisbar ist.

Da die von den Autoren untersuchte Person (Prof. Giesel) trotz jahrelanger Aufnahme von Emanation anscheinend gesund geblieben war, so durfte die Einverleibung entsprechender Emanationsmengen für Gesunde als gefahrlos angesehen werden. Es mußte aber zunächst das ungefähre Verhältnis von aufgenommener und ausgeschiedener Emanation ermittelt werden.

Es ergab sich durch Versuche an mir selbst, daß wenigstens 10000 Einheiten = 10 ccm Ema-

1) Der Emanationsgehalt des verwendeten Leitungswassers (2—3 Voltverlust pro Stunde und Liter) konnte füglich vernachlässigt werden.

2) Diese Zeitschrift 5, 729, 1904.

nationswasser einverleibt werden mußten, um im Urin und in der Ausatmungsluft nachweisbar zu sein. Und zwar entspricht einer Aufnahme von 10 000 Einheiten nach 1 Stunde eine Ausscheidung von 14,2 Einheiten pro Liter Urin.[1])

Irgendwelche subjektiven oder objektiven Störungen traten infolge des Versuchs weder bei mir noch an anderen gesunden Versuchspersonen ein. Ebensowenig ließen sich Schädigungen an Kaninchen nachweisen, denen 1 ccm des betreffenden Wassers in die Ohrvene eingespritzt wurde. Ferner wurden 3 Katzen im Alter von 2 Monaten täglich mit je 5 ccm des Emanationswassers gefüttert; nach 3 wöchentlicher Fütterung waren sie im Aussehen und Wachstum den Kontrolltieren gleichgeblieben.

Nach allen diesen Vorversuchen durfte also die wiederholte Aufnahme von 10 000 Einheiten für den Gesunden als unschädlich gelten.

Andersartig verliefen die Versuche am kranken Menschen. Mit Rücksicht auf die spezifische Wirkung der Thermalquellen bei gewissen chronischen Gelenk- und sonstigen Leiden wurden zunächst gleichartige Versuche an Fällen von sogen. chronischem Gelenkrheumatismus angestellt und zwar nur an solchen Kranken, deren Zustand seit längerer Zeit als annähernd gleichmäßig, stationär, mir bekannt war.

In 11 untersuchten Fällen dieser Erkrankung traten am Tage der Einverleibung von 10000 Einheiten des Emanationswassers oder am nächsten Tage ausnahmslos vermehrte Schmerzen in den früher erkrankten Körperstellen auf; zum Teil auch von Anschwellungen der Gelenke sowie den sonstigen Zeichen einer mehr oder minder starken Entzündung der Gelenke begleitet.

Diese konstante Reaktion bei chronischem Gelenkrheumatismus erinnert außerordentlich an die Bäderreaktion, die bekanntermaßen in den Thermalbadeorten auftritt und von den Badeärzten wie vom Badepublikum selbst als ein günstiges, der Heilung vorausgehendes Zeichen gedeutet wird. Die Richtigkeit der letzteren Deutung mag dahingestellt bleiben. Die Ähnlichkeit beider Arten von Reaktion wird noch auffallender, wenn das Emanationswasser den gewöhnlichen indifferenten Bädern zugesetzt wird, wobei in den geschilderten Krankheitsfällen genau die gleiche Reaktion auftrat.

Es war hierbei weiter zu untersuchen, auf welchem Wege die Emanation im Bade aufgenommen worden war, ob durch Einatmung oder durch die äußere Haut. Dies entschied folgende Versuchsreihe: Der eine von den angeführten Kranken bekommt die charakteristische Reaktion, wenn er Emanation aus einer Glasflasche mit doppelt durchbohrtem Glasstöpsel einatmet; der Urin enthält Emanation. Derselbe Kranke zeigt keine Reaktion und sein Urin keinen Emanationsgehalt, wenn er eine Stunde lang in einer feuchten „Packung" zubringt, die mit 100 ccm Emanationswasser getränkt ist, die aber nur den Körper mit Ausschluß des Kopfes umgibt und am Halse so abgedichtet ist, daß eine gleichzeitige Einatmung durch Mund und Nase nicht erfolgen kann. —

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß, wenigstens für die Bäder mit Emanationszusatz, die Aufnahme der letzteren vorwiegend oder ausschließlich durch die Lungenatmung, nicht aber durch die äußere Haut geschieht, was ja mit den bekannten Tatsachen bezüglich der gasförmigen Eigenschaften der Emanation und bezüglich der Undurchlässigkeit der Haut für im Wasser gelöste Gase übereinstimmt.

Die vorstehenden Beobachtungen dürften sich für die Bäderkunde nach mehreren Richtungen als wichtig erweisen — vorausgesetzt, daß die Identität beider Arten von „Reaktion" sich bei vielfältiger Beobachtung mehr und mehr der Gewißheit nähert. Und zwar dürften sie neben der bisherigen, fast rein empirischen Anwendung der Thermalwässer zu einer mehr rationellen derselben führen; andererseits erwächst aber auch die Möglichkeit, durch genaue Dosierung des Emanationswassers am Krankenbett auf dem Wege des Experimentes dem Verständnis dieses eigenartigen biologischen Reizvorganges näherzukommen.

Braunschweig, den 25. Juni 1906.

(Eingegangen 5. Juli 1906.)

1) Bei Prof. Giesel fanden sich als entsprechende relative Zahlen: in der Ausatmungsluft 25,4 V. v. p. h., im Urin (200 ccm) 59,0 V. v. p. h. (l. c.).

Spektroskopische Beobachtungen über die Reflexion und Zerstreuung von Kanalstrahlen.[1])

Von W. Hermann und S. Kinoshita.

Der von J. Stark entdeckte Doppler-Effekt an Kanalstrahlen[2]) zeigt, daß die Kanalstrahlen

1) Anmerkung bei der Korrektur. Kürzlich haben Ch. Füchtbauer (diese Zeitschr. 7, 153, 1906) und L. W. Austin (Bull. Bur. Stand. 1, 439, 1905) die Reflexion der Kanalstrahlen auf anderem Wege aufgefunden. Diese Mitteilungen sind den Verfassern erst nach Abschluß der vorliegenden Untersuchung bekannt geworden.

2) J. Stark, diese Zeitschr. 8, 892, 1905.

jedenfalls zum Teil aus positiv geladenen Atomionen bestehen und gibt zugleich über dieselben in mehrfacher Hinsicht genauere Auskunft. Mit Hilfe dieses Effektes läßt sich feststellen, welches Licht die Kanalstrahlionen aussenden, welchen Elementen sie angehören und welche Wertigkeit sie besitzen, d. h. wieviel negative Elektronen das einzelne Atom bei der Ionisation verloren hat. Die Geschwindigkeitskomponente der Ionen in der Richtung der Beobachtung kommt durch den Doppler-Effekt fast unmittelbar zur Anschauung. Wir besitzen also in ihm ein Hilfsmittel, von dem sich erwarten läßt, daß es bei Untersuchung der Bewegungserscheinungen an Atomionen vorzügliche Dienste leistet. Die folgende Mitteilung bezieht sich auf einwertige Wasserstoffionen, die unseren Beobachtungen nach als Kanalstrahlen während ihres Verlaufs im Gasinnern zerstreut und beim Auftreffen auf das Ende der Vakuumröhre an der Glaswand reflektiert werden. Die Geschwindigkeit dieser Ionen liegt der Größenordnung nach in der Mitte zwischen der durchschnittlichen Geschwindigkeit, welche die Moleküle eines Gases entsprechend seiner absoluten Temperatur nach der kinetischen Gastheorie besitzen, und derjenigen der α-Strahlen, die nach den Untersuchungen von Bragg und Kleeman[1]) beim Zusammenstoß mit Molekülen ein sehr auffallendes Verhalten zeigen, insofern sie, solange ihre Geschwindigkeit nicht unter eine bestimmte Grenze sinkt, an jenen nicht reflektiert werden, sondern durch sie hindurchgehen.

Unsere Beobachtungen hierüber machten wir an zahlreichen Spektrogrammen, die zum größeren Teil mit einem Prismenspektrographen[2]), teilweise auch mit einem kleinen Konkavgitter aufgenommen worden waren. Die bei den Aufnahmen verwendeten Kanalstrahlröhren waren mit Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure gefüllt; wir konnten zwar bis jetzt Reflexion und Zerstreuung nur an den Kanalstrahlen des Wasserstoffs beobachten; da aber bei Füllung der Kanalstrahlröhre mit anderen Gasen sehr leicht Wasserstoff als Verunreinigung auftritt, so können die entsprechenden Spektrogramme uns zur Beobachtung der Wasserstoffkanalstrahlen in den andern Gasen dienen. Die Wasserstoffaufnahmen verdanken wir Herrn Prof. Stark, der die Güte hatte, sie uns zur Verfügung zu stellen. Die andern Spektrogramme waren von den Verfassern aufgenommen worden. Alle Aufnahmen waren nicht in der Absicht, die Zerstreuungs- und Reflexionserscheinung zu studieren, sondern zu anderen Zwecken gemacht worden.

Von den Linien der bekannten Serie H_α, H_β ... des einwertigen Wasserstoffions[1]) zeigen auf den Platten nur H_δ, H_γ und H_β die mitzuteilende Erscheinung; die übrigen haben zu geringe photographische Intensität. Bei den Prismenspektrogrammen liegt auch die Linie H_β ungünstig, insofern sie außerhalb des Bereichs fällt, den der Spektrograph entsprechend der gewählten Einstellung scharf zeichnet, und infolgedessen eine scheinbare Verbreiterung nach Rot zeigt.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf Spektrogramme, die unter ziemlich gleichartigen Bedingungen zustande kamen: Die Stromröhre war mit Wasserstoff (hierzu Fig. 1), Stickstoff (Fig. 2) oder Kohlensäure (Fig. 3) gefüllt, die

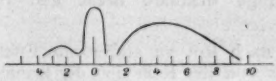


Fig. 1.

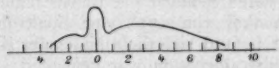


Fig. 2.

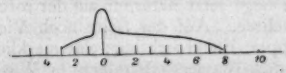


Fig. 3.

Kanalstrahlen liefen auf den Spalt des Spektrographen zu und trafen dicht vor ihm auf das Ende der Röhre auf; der Kanalstrahlenraum war 5—8 cm lang. Die fraglichen Linien zeigen dann ein Aussehen, von dem die Figuren eine ungefähre Vorstellung geben sollen. Die Figuren geben Intensitätskurven für H_γ entsprechend einer Elektrodenspannung von ungefähr 4000 Volt. Die Ordinate gibt die Intensität der photographischen Schwärzung in willkürlichen Einheiten, die Abszisse die Abweichung der Wellenlänge $\Delta\lambda$ von der Mitte der Ruhelinie (4340,7) in Ångströmeinheiten. Da die Geschwindigkeit des lichtemittierenden Körpers in der Richtung des Spaltrohrs aus dem Doppler-Effekt sich nach der Formel

1) Bragg und Kleeman, Phil. Mag. (6), **10**, 318 und 600.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. **10**, 493, 1905.

1) J. Stark, diese Zeitschr. **6**, 892, 1905.

$v = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \times$ Lichtgeschwindigkeit berechnet, so bedeutet eine Verschiebung um eine Ångströmeinheit in unserem Falle ungefähr 69 km/sec.

Verliefen die Wasserstoffstrahlen in Wasserstoff, so zeigen die fraglichen Linien ungefähr folgendes Bild: Wir sehen zunächst in der Mitte eine scharfe „Ruhelinie", die von Ionen herrührt, die keine merkliche Geschwindigkeit besitzen. Nach Violett zu kommt zuerst ein Intensitätsminimum und dann ein verbreiterter Streifen; der Effekt auf dieser Seite rührt von den Kanalstrahlen her, die auf den Spalt zulaufen. Nach Rot hin finden wir ein Spiegelbild dieses Effekts in verkürztem Maßstabe, zunächst folgt der Ruhelinie wieder ein Intensitätsminimum, das aber nicht ganz so breit ist und nicht so tief sinkt, dann folgt ein Streifen, der gegenüber demjenigen der andern Seite nur geringe sichtbare Breite und Intensität besitzt.

Der nach Rot zu auftretende Effekt rührt zweifellos von der Reflexion der Kanalstrahlen am Ende der Röhre her. — Die Reflexion an Molekülen innerhalb des Gasraums kann nur geringen Anteil daran haben. Bei zwei Aufnahmen liefen nämlich die Kanalstrahlen unter einem Winkel von 135° vom Spaltrohr weg; der Spalt befand sich dicht hinter der Kathode, der Kanalstrahlenraum war genügend lang, so daß die am hintern Ende reflektierten Strahlen für die Aufnahme nicht mehr in Betracht kamen. Der Effekt der geneigt vom Spalt fortlaufenden Strahlen liegt jetzt natürlich auf der roten Seite der Ruhelinie. Auf der Seite nach Violett ist kein Doppler-Effekt sichtbar; eine merkliche Reflexion der Wasserstoffstrahlen in Wasserstoff findet also nicht statt.

Eine diffuse Reflexion an der Glaswand ist übrigens schon aus nachstehenden Beobachtungen an Röhren mit Wasserstoff-Füllung mit dem bloßen Auge zu folgern: Die einzelnen aus den dicht benachbarten Kanälen der Kathodenscheibe austretenden Strahlenbündel verlaufen bei niedrigem Gasdruck parallel und sind durch — für das Auge jedenfalls — nur schwach leuchtende Zwischenräume scharf gesondert. Bei abnehmender Stromstärke verschwinden die äußeren Strahlenbündel und nur die der Röhrenachse benachbarten bleiben übrig. Am Ende der Röhre hört für das Auge die Sonderung der einzelnen Strahlenbündel auf, die Lichtemission wird stärker und röter, und das leuchtende Gebiet dehnt sich von der Achse nach den Seiten hin aus. Auf den Spektrogrammen ist der Reflexionseffekt deshalb so schwach im Vergleich zum Effekt der einfallenden Strahlen, weil nur ein kleiner Teil der reflektierten Strahlen im Gesichtsfeld des Spektrographen verläuft.

Vergleicht man die einzelnen Linien der Serie, so ergibt sich, daß die Intensität des Reflexionseffekts mit zunehmender Wellenlänge rascher wächst, als dies bei der Ruhelinie und dem Effekt der einfallenden Strahlen der Fall ist. Dem Auge muß also das Licht der reflektierten Strahlen röter erscheinen.

Von den Strahlen positiver Ionen, die vor der Kathode auf diese zulaufen, durchdringt ein Teil als Kanalstrahlen die Kanäle, ein anderer Teil trifft die sperrende Scheibe. Herr Prof. Stark macht uns darauf aufmerksam, daß bei letzteren eine Reflexion an der Vorderseite der Kathodenscheibe zu erwarten ist. Die hier reflektierten Strahlen wären Strahlen positiver Ionen, deren Geschwindigkeit rasch abnimmt, da die elektrische Kraft sie nach der Kathode zurücktreibt. Diese Strahlen müßten ihre nahe Verwandtschaft zu den Kanalstrahlen unter anderem darin äußern, daß sie die Farbe der Kanalstrahlen zeigen, und, solange sie noch einen großen Bruchteil ihrer Geschwindigkeit besitzen, für magnetische und elektrostatische Kräfte ähnlich sensibel sind wie jene. In der Tat findet nun E. Goldstein[1]) von der Vorderseite der Kathodenscheibe ausgehende Strahlen, die mit den Kanalstrahlen nahe verwandt zu sein scheinen. Sie gleichen den Kanalstrahlen in der Farbe, sie sind in Wasserstoff rosa, in Luft goldgelb. Gegen den Magneten und elektrostatische Kräfte seien sie nicht empfindlicher als jene. E. Goldstein selbst vermutet, daß die von ihm beobachteten Strahlen möglicherweise dadurch entstehen, daß beim Auftreffen positiver Strahlen auf die Kathode ein partielles Zurückprallen von Teilchen stattfindet.

Wir kehren zu unseren Spektrogrammen zurück, und wollen nun die Linie H_β, H_γ, H_δ auf verschiedenartigen Aufnahmen vergleichen (vgl. Fig. 1, 2 und 3). Es zeigt sich, daß die Füllung der Stromröhre die Kanalstrahlen und damit auch das Aussehen der von ihnen emittierten Linien wesentlich beeinflußt.

Das von Wasserstoffstrahlen in Wasserstoff erzeugte Linienbild zeigt deutliche Intensitätsminima und -maxima. War die Röhre mit Stickstoff gefüllt, so verflachen diese Kontraste und bei Kohlensäurefüllung sind sie nicht mehr erkennbar. Außerdem nimmt in gleicher Reihenfolge der größte Betrag der Abweichung ab, die der Doppler-Effekt gegenüber der Ruhelinie besitzt. Diese Erscheinung findet in der Zerstreuung der Kanalstrahlen im Gasinnern ihre

1) E. Goldstein, Verh. d. D. phys. Ges. **4**, 10, 1902.

Erklärung. Der Einfluß dieser Zerstreuung muß um so größer sein, je größer die Dichte des Gases ist, also in Stickstoff und Kohlensäure viel größer als in Wasserstoff. Bei hohem Vakuum muß er verschwinden. In der Tat ist bei hohem Vakuum das Aussehen der Linien von der Füllung unabhängig.

Erhalten die Kanalstrahlen bei ihren Zusammenstößen im Gasinnern größere seitliche oder gar rückwärtige Geschwindigkeiten, so könnte dies auf Spektrogrammen zum Ausdruck kommen, bei deren Aufnahme das Spaltrohr des Spektrographen eine entsprechende Richtung hätte. Derartige Aufnahmen erfordern eine viel längere Exposition. Die Lichtstärke der uns vorliegenden Spektrogramme ist für diesen Zweck zu gering.

Herrn Prof. Stark sind wir für seine fördernden Ratschläge sehr zu Dank verpflichtet.

Göttingen, Juli 1906.

(Eingegangen 17. Juli 1906.)

Zur Spektroskopie des Stickstoffs (Doppler-Effekt, positive Stickstoffionen).

(Vorläufige Mitteilung).

Von W. Hermann.

1. Einleitung. Die vorliegende Mitteilung bildet eine Fortsetzung zu einer früheren[1]), an der ich mitbeteiligt war: „Spektrum des Lichtes der Kanalstrahlen in Stickstoff und Wasserstoff." Nachdem an den Kanalstrahlen in Wasserstoff der Doppler-Effekt[2]) beobachtet worden war, erschien es von Wichtigkeit, diese Erscheinung auch bei Stickstoff zu untersuchen und die Anwendung jener Entdeckung auf Stickstoff bildet den Hauptzweck meiner Untersuchung.

2. Allgemeine Versuchsanordnung. Um den Stickstoff zum Leuchten zu bringen, benützte ich — abgesehen von 2 Funkenaufnahmen — Stromröhren mit Stickstoff-Füllung, deren Betrieb in der obengenannten Abhandlung beschrieben ist. Die dortigen Angaben gelten durchweg auch für die neuen Aufnahmen, soweit sie nicht im folgenden ausdrücklich modifiziert sind. Die Röhren hatten zylindrische Form von 5—6 cm Durchmesser; die beiden Elektroden, Scheiben aus Aluminium, hatten einen Abstand von 25—40 cm; die Kathodenscheibe war siebartig durchlöchert. Als Stromquellen dienten 3 Batterien mit zusammen etwa 7500 Volt und eine Dynamomaschine mit 3000 Volt; alle 4 Stromquellen konnten hintereinander geschaltet werden. Zur Erzielung höherer Spannung wurde ein großes Induktorium verwendet.

Die Aufnahmen wurden mit einem kleinen Prismenspektrographen[1]) gemacht. Die verwendeten Trockenplatten waren teils gewöhnliche hochempfindliche, teils sensibilisierte Silbereosinplatten. Die Expositionsdauer betrug 4—24 Stunden.

3. Spezielle Versuchsbedingungen für die einzelnen Aufnahmen. Die Spektrogramme der früheren Abhandlung standen mir zur Verfügung und ich habe sie z. T. (*c*, *d* u. *f*) wieder in Betracht gezogen, da sie durch den Vergleich mit den neuen Aufnahmen erneutes Interesse gewinnen.

In der folgenden Zusammenstellung sind die für die einzelnen Spektrogramme benützten Lichtquellen und sonstige spezielle Versuchsbedingungen aufgeführt.

Funkenaufnahmen.

a) Funken in freier Luft ohne Flasche; Abstand der Elektroden (Zinkstifte) 4 cm; zwischen den Elektroden wurde mittels eines Blasebalgs ein kräftiger Luftstrom hindurchgeschickt.

b) Funken in freier Luft unter Parallelschaltung einer großen Flasche; Abstand der Elektroden (Platinstifte) 4 mm; Gebläse wie oben.

Aufnahmen an der Stromröhre.

c) Positive ungeschichtete Lichtsäule.

d) Negative Glimmschicht; Elektrodenspannung zirka 1500 Volt.

e) Erste Kathodenschicht; Spannung 3500, 4000 und 6000 Volt.

f) Kanalstrahlenraum; Spannung 1500 Volt; bei dieser und bei den vorhergehenden Aufnahmen stand das Spaltrohr des Spektrographen senkrecht zur Stromrichtung.

g) Kanalstrahlenraum; Spannung 2200—7000 Volt (bei den einzelnen Aufnahmen konstant) und zirka 15000 Volt (Induktorium); das Spaltrohr stand teilweise senkrecht zur Stromröhre („Normalaufnahmen"), teilweise in der Richtung derselben, so daß die Kanalstrahlen auf den Spalt zuliefen („Parallelaufnahmen").

4. Bandenspektren und Liniengruppen. Von Stickstoff sind 3 verschiedene Bandenspektren bekannt; eines derselben, das im Ge-

1) J. Stark und W. Hermann, diese Zeitschr. **7**, 92, 1906.

2) J. Stark, diese Zeitschr. **6**, 892, 1905.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **16**, 493, 1905.

biet langer Wellen liegt, ist zwar sehr wesentlich für die Gesamtfarbe, die der leuchtende Stickstoff unter verschiedenen Bedingungen dem Auge darbietet, kommt aber auf den benützten photographischen Platten wenig oder gar nicht zum Ausdruck und muß deshalb im folgenden außer Betracht bleiben. Die beiden andern sind als positives (*A*) und negatives (*B*) Bandenspektrum bekannt.

Linienserien sind bislang bei Stickstoff nicht gefunden worden. Eine Sortierung der Linien nach ihrem Verhalten mag vielleicht eine nützliche Vorarbeit für das Aufsuchen derselben sein. Die folgende Sortierung soll in erster Linie es ermöglichen, die gröbsten Unterschiede zwischen den einzelnen Spektrogrammen in übersichtlicher Weise darzustellen. In den Gruppen sind nur solche Linien aufgezählt, die in einem oder mehreren Spektrogrammen in großer Intensität auftreten. Die in den Funkenspektren sehr starke Linie 3919,2 konnte nicht untergebracht werden, da ihre Stelle bei den Aufnahmen an der Stromröhre durch eine benachbarte starke negative Bandenkante verdeckt wird (sie scheint in die Gruppe *D* zu passen). Ähnliches gilt von einer Anzahl im Spektrum des Funkens mit Flasche ziemlich intensiv auftretender stark verbreiterter Linien, die dort den Linien der Gruppe *E* ähneln.

Gruppe *C*	Gruppe *D*	Gruppe *E*	Gruppe *F*
λ	λ	λ	λ
5005,7	4447,2	4530,3	5565
2,7	3956,1	4432,0	4150,5
4643,4		4041,4	4110,0
30,9		35,2	4100,0
22,0			
14,2			
07,2			
01,3			
3995,3			

5. Charakteristik der Spektrogramme. Mit Hilfe der obigen Sortierung läßt sich der Inhalt der einzelnen Spektrogramme durch die untenstehende Tabelle in übersichtlicher Weise darstellen.

Im Lichte der Kanalstrahlen tritt mit steigender Spannung das 1. Bandenspektrum mehr und mehr zurück, die Liniengruppen *C* und *E* nehmen rasch an Intensität zu, während die *F*-Gruppe schwächer zu werden scheint.

Besonderes Interesse verdient die Aufnahme des Kanalstrahlenraums bei 1500 Volt, insofern dort keine der starken Linien der Funkenspektren in merklicher Intensität auftritt. Die stark auftretenden Linien, die als *F*-Gruppe zusammengefaßt sind, sind wahrscheinlich nicht etwa Verunreinigungen, sondern gehören wirklich dem Stickstoff an: dafür spricht einmal die Regelmäßigkeit ihres Auftretens; bei Aufnahmen an gleichen Röhren mit anderer Füllung (H_2, *Hg*) fehlen sie; sie treten auch dann auf, wenn die Röhre mit atmosphärischer Luft gefüllt ist; die Abweichung des Doppler-Effekts ist ungefähr dieselbe, wie bei den bekannten *N*-Linien; auch andere Autoren bringen bald diesen bald jenen Teil der Linien in wechselnder Intensität (Neovius[1], Trowbridge und Hutchins.[2])

6. Der Doppler-Effekt. Bei den Parallelaufnahmen des Kanalstrahlenraums müssen diejenigen Bestandteile des Spektrums, die von den auf den Spalt zulaufenden Kanalstrahlen emittiert werden, verschoben erscheinen.

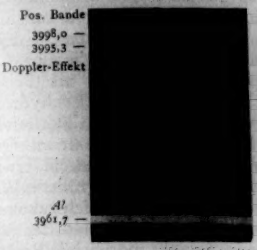
Die Bandenspektren zeigen diesen Doppler-Effekt nicht; sie werden also von den Kanalstrahlen nicht emittiert. Mit dieser Beobachtung steht die Starksche Hypothese in Übereinstimmung, wonach Bandenspektren bei der Wiedervereinigung positiver Ionen mit negativen Elektronen zu neutralen Atomen emittiert werden.[3])

Von den Linien ist diejenige mit der Wellenlänge 3995,3 A.-E. wegen ihrer Intensität und ihrer Lage im Gebiet starker Dispersion des

1) O. Neovius, Bihang til Svenska Acad. Handl. 17, 8, 1891.
2) Trowbridge u. Hutchins, Proc. of the Am. Ac. 23, 1, 1887.
3) J. Stark, Ann. der Phys. **14**, 507, 1904.

	Bandenspektren		Liniengruppen			
	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
Funken ohne Flasche	stark	—	stark, breit	stark, breit	—	—
Funken mit Flasche	—	—	stark, breit	stark, breit	mittelstark, sehr breit	—
Positive Lichtsäule	stark	—	—	—	—	—
Negative Glimmschicht	stark	stark	stark, scharf	mittelst., scharf	stark, scharf	schwach, scharf
Erste Kathodenschicht 4000 Volt	schwach	stark	stark, scharf	—	stark, scharf	stark, scharf
Kanalstrahlenraum 1500 Volt	mittelstark	stark	—	—	—	stark, scharf
Kanalstrahlenraum 4000 Volt	mittelstark	stark	stark, scharf	—	stark, scharf	stark, scharf
Doppler-Effekt bei Parallelaufnahme	—	—	deutl. abgesond.	—	deutl. abgesond.	mit d. Ruhelinie zusammenhäng.

Spektrographen zu genaueren Beobachtungen besonders geeignet. Nachstehende Abbildung



gibt in mehr als 15facher Vergrößerung das Aussehen dieser Linie bei einer Elektrodenspannung von 4000 Volt. Wir sehen links zunächst die Kante einer positiven Bande, dann die scharfe Ruhelinie 3995,3, die von Ionen emittiert wird, die sich in relativer Ruhe befinden, und rechts davon einen etwas verbreiterten Streifen, den Doppler-Effekt, der von den bewegten Ionen herrührt; zwischen Ruhelinie und Doppler-Effekt liegt ein breites und tiefes Intensitätsminimum[1]); dieses Minimum ist hier noch stärker ausgeprägt als bei den H-Linien unter entsprechenden Bedingungen. Nach Violett zu hat der Doppler-Effekt infolge steilen Intensitätsabfalls eine scharfe Grenze. Bei 6000 Volt Elektrodenspannung ergibt sich als maximale beobachtete Verschiebung 3,5 A.-E.; daraus ergibt sich als maximale Geschwindigkeit der Kanalstrahlen $v = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \times$ Lichtgeschwindigkeit $= \frac{300000 \cdot 3{,}5}{3995{,}3}\,km = 263\,km$.

Theoretisch ergibt sich[2]) für das einwertige N-Ion als maximale Geschwindigkeit bei 6000 Volt Kathodenfall $v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu} \cdot V} = 285\,km$.

Es erscheint somit wahrscheinlich, daß die Linie 3995,3 einem einwertigen N-Ion angehört. Das Ion müßte aber mehrwertig sein, wenn verzögernde Kräfte (Lichtdruck, Widerstand des Mittels) das beobachtbare Maximum der Geschwindigkeit wesentlich erniedrigen.

Bei verschiedenen Spannungen verhalten sich die maximalen Abweichungen des Doppler-Effekts von der Ruhelinie ungefähr wie die Quadratwurzeln aus Spannungen, die Breite des Intensitätsminimums wächst dagegen nur wenig mit wachsender Spannung.

Eine große Anzahl anderer Linien zeigen ebenfalls Doppler-Effekt und zwar konnte ich in keinem Falle aus der Größe der Abweichung eine maximale Geschwindigkeit der emittierenden Ionen berechnen, die von der aus der Linie 3995,3 berechneten merklich verschieden wäre. Die Linien der Gruppe C und E zeigen alle den Effekt. Das Aussehen des Effekts ist dem bei 3995,3 ähnlich.

Bei den Linien der Gruppe F fallen 4110,0 und 4100,0 durch die Intensität der Ruhelinie und die Intensität und Art des Doppler-Effekts besonders auf. Erst bei hoher Spannung tritt ein schwaches Intensitätsminimum auf; bis zu 6000 Volt zeigt der Doppler-Effekt eine von der Ruhelinie an nach Violett zu stetig abnehmende Intensität. Ähnliches Aussehen zeigt die Linie 4150,5; nur ist der Effekt hier schwächer; 5565 erscheint verbreitert (sie liegt in einem Gebiet, das der Spektrograph gemäß der gewählten Einstellung nicht mehr scharf zeichnet). Der Doppler-Effekt der F-Linien ähnelt demjenigen der Wasserstofflinien, wenn die Wasserstoffkanalstrahlen in stark absorbierenden Medien verlaufen.[1])

Nachweis positiver N-Ionen. Es war bisher zweifelhaft, ob die Metalloide positive Ionen bilden können. Nun zeigt eine große Anzahl zweifelloser Stickstofflinien in dem parallel aufgenommenen Spektrum der Kanalstrahlen den Doppler-Effekt, rührt also von positiven Stickstoffionen her. Somit ist hier auf spektroskopischem Wege die Existenz positiver Metalloidionen erwiesen.

Der Doppler-Effekt bei den als Verunreinigung auftretenden H-Linien. Viele Spektrogramme zeigen auch die Linien der bekannten Wasserstoffserie H_β, H_γ, H_δ usw. An dem Aussehen dieser Linien fiel mir zweierlei auf. Erstens zeigten sie auch auf der roten Seite einen Effekt, den ich im Sinn einer Reflexion der Kanalstrahlen am Ende der Röhre deutete. Zweitens war das Intensitätsminimum auf der violetten Seite fast verschwunden, ich faßte dies auf als eine Wirkung der Zerstreuung der Wasserstoffstrahlen im Innern des Gasraums. Gemeinsam mit Herrn S. Kinoshita habe ich dann diese Erscheinungen genauer untersucht.

Der vorstehenden Mitteilung gedenke ich eine ausführlichere und erweiterte Darstellung als Dissertation folgen zu lassen.

Herrn Geheimrat Riecke, dank dessen Förderung die Arbeit ausgeführt werden konnte, und Herrn Professor Stark, der die Anregung zu der Arbeit gab und sie mit seinen Ratschlägen unterstützte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.

1) J. Stark, diese Zeitschr. **7**, 355, 1906.
2) J. Stark, diese Zeitschr. **6**, 892, 1905.

1) W. Hermann u. S. Kinoshita, diese Zeitschr. **7**, 564, 1906.

(Eingegangen 17. Juli 1906.)

Über ein Temperaturgesetz der elektrischen Leitfähigkeit fester einheitlicher Substanzen und einige Folgerungen daraus.

Von Joh. Koenigsberger und O. Reichenheim.

Wie Messungen gezeigt haben[1]), ist für gutleitende Metallsulfide und Oxyde die Absorption langer Wärmewellen nicht viel kleiner, als sie sich nach der Formel von Maxwell aus der Leitfähigkeit berechnet, während für schlechtleitende Metalloxyde und -sulfide die Absorption bedeutend größer ist, als man darnach erwarten sollte. Durch Erhitzung eines schlechtleitenden Metallsulfids (Molybdänglanz) wird die Absorption nicht in dem Maß gesteigert wie die elektrische Leitfähigkeit[2]); diese Substanz nähert sich also mit zunehmender Leitfähigkeit infolge Erwärmung dem Verhalten gutleitender Metallsulfide, welch letztere wieder mit den von E. Hagen und H. Rubens aufgefundenen Eigenschaften der Metalle Übereinstimmung zeigen. Weitere Versuche[3]), die nur das elektrische Leitungsvermögen zum Gegenstand hatten und die im folgenden auszugsweise mitgeteilt sind, beweisen, daß gutleitende Metallsulfide und Oxyde durchaus dieselbe Art elektrischer Leitung zeigen wie die Metalle. Dagegen ist bei den schlechtleitenden Verbindungen nur eine teilweise Übereinstimmung vorhanden. Letztere nähern sich erst mit steigender Temperatur dem Verhalten der Metalle und zeigen dieses erst oberhalb einer Temperaturgrenze.

Versuche.

Die für die Versuche verwanden Kristalle waren sehr homogen und fast völlig von Einschlüssen frei. Das ist die Hauptsache bei diesen Untersuchungen. Wir sind daher zu Resultaten gelangt, die einen neuen Einblick in die Elektronentheorie fester Körper geben.

Verwendet man gepreßte Pulver, so kann zwar das Material in sehr hoher chemischer Reinheit erhalten werden, aber die Kontaktunregelmäßigkeiten zwischen den einzelnen Körnern stören die Messungen und beeinflussen sie so stark, daß der Widerstand 100—10000 und noch mehrmals größer und die Temperaturänderung oft von entgegengesetzten Zeichen gefunden wird, als sie bei derselben Substanz in kohärenter Form (als Kristall oder glasig aus dem Schmelzfluß erstarrt) vorhanden sind. Die natürlichen Kristalle, die auch in der vorliegenden Untersuchung benutzt wurden, sind weit geeigneter, doch müssen sie sehr sorgfältig ausgelesen werden. Schon dünne Schichten schlechtleitender Einlagerungen vergrößern den Widerstand eines guten Leiters in der zur Schicht senkrechten Richtung erheblich. Dies ist der weitaus häufigste Fall; als Beispiele sei Eisenglanz von Elba mit Eisenhydroxydschichten, Molybdänglanz mit Chloriteinlagerungen parallel der Basis, Manganit mit Quarzschichten parallel dem Makropinakoid erwähnt. Wir fanden bisweilen 100 mal größere Widerstände als sie dem Material für sich zukommen. Gutleitende Einlagerungen verkleinern den Widerstand in der zur Schicht parallelen Richtung. Dagegen können geringe Beimengungen besser oder schlechter leitender Substanzen, wenn sie homogen verteilt sind, nur eine Änderung der Leitfähigkeit hervorrufen, die dem Leitvermögen und dem Prozentgehalt dieser Fremdkörper proportional ist. Direkte Durchwachsungen eines guten Leiters in einem schlechten (diese haben wir nur bei Zinnstein gefunden) verursachen auch erhebliche Fehler in den Resultaten. Durchwachsene Stücke sind aber leicht daran zu erkennen, daß sie nur an einzelnen Stellen in der Richtung der Durchwachsung gut leiten. Eine weitere sehr wichtige Fehlerquelle wurde von Herrn O. Weigel[1]) in einer höchst interessanten Untersuchung festgestellt. Er fand, daß einige Kristalle poröse Struktur zeigen, die durch Osmose nachgewiesen werden kann. Diese Körper zeigen unipolare Leitung und einen von der Struktur und dem Gehalt an absorbiertem Wasser abhängigen Widerstand. Bei den von uns vorgenommenen Messungen wurde alles Material ausgeschlossen, das unipolare Leitung und hohen, an verschiedenen Stellen verschiedenartigen Widerstand zeigte. Im allgemeinen ist der Widerstand der bestleitenden Stücke eines Minerals als der richtigste anzusprechen, zumal wenn man, wie dies bei dieser Untersuchung stets geschehen, aber im folgenden nicht jedesmal erwähnt wird, bei verschiedenen Stäben denselben spezifischen Widerstand findet und der Widerstand nach verschiedenen Richtungen von derselben Größenordnung ist. Das Aussuchen brauchbaren Materials ist recht mühsam; so konnte eine große Reihe von Stäben, die schon aus ausgesucht guten Kristallen durch die Firma R. Fueß hergestellt waren, wegen Inhomogenität des Materials nicht gebraucht werden.

Am geeignetsten wären Gußstücke aus dem Schmelzfluß, doch bietet dies wegen der meist sehr hohen (bei Eisenglanz über 1400°) liegenden Schmelztemperaturen der Schwermetall-

1) J. Koenigsberger, diese Zeitschr. **4**, 495, 1903 und genauere Werte in der Arbeit von J. Koenigsberger und O. Reichenheim, Centralblatt f. Min. 1905, S. 454.
2) loc. cit. S. 499.
3) O. Reichenheim, Inaug.-Diss. Freiburg 1906.

1) O. Weigel, N. Jahrb f. Min. **21**, 325, 1905.

verbindungen und der leichten Zersetzbarkeit in Luft bei diesen Temperaturen erhebliche praktische Schwierigkeiten und ist außer bei Bleiglanz[1]), wo der Schmelzpunkt verhältnismäßig niedrig liegt, noch nicht versucht worden.

Die Versuchsanordnung ist in der Arbeit des einen von uns[2]) ausführlich beschrieben.

Versuchsergebnisse:

1. Bei den Messungen mit Gleich- und Wechselstrom von sehr verschiedener Frequenz betrug der Unterschied zwischen den auf die beiden verschiedenen Arten gefundenen Werten für den Widerstand höchstens $^1/_4$ Proz., der Unterschied lag also im Bereich der möglichen Versuchsfehler. Bei höheren Temperaturen wurden bei folgenden Substanzen ebenfalls Vergleiche zwischen Wechsel- und Gleichstromwiderstand ausgeführt:

Widerstand in Ohm gemessen.

Mineral	Temperatur	mit W.-Strom	mit Gl.-Strom
Pyrit	183	60,0	60,1
Traversella	215	47,1	47,2
Eisenglanz, Elba			
∥ Achse	98,7	227,4	227,3
⊥ Achse	258	82,6	82,7
Markasit	202	19,4	19,5

Auch bei keiner von diesen Messungen konnten, wie die Tabelle zeigt, Unterschiede, die $^1/_4$ Proz. übersteigen, nachgewiesen werden. Diese Übereinstimmung zwischen Gleich- und Wechselstrom beweist nicht nur das Fehlen von elektrischer Polarisation, sondern auch die Kleinheit des Übergangswiderstandes. In einem Fall wurde dieser auch bei hohen Temperaturen direkt gemessen.

Ein Eisenstab von 2 mm Durchmesser und 10 mm Länge wurde zwischen die mit Platinschwarz überzogenen *Pt*-Elektroden, nachdem vorher seine Enden oxydiert worden waren, eingespannt. Der Übergangswiderstand mußte daher dem eines Eisenglanzstabes von dem gleichen Querschnitt gleich sein. Der Widerstand betrug:

bei 460^0 . . . . 0,045 Ω,
„ 1020^0 . . . . 0,067 Ω.

Der Übereinstimmung des Widerstandswertes für Gleich- und Wechselstrom entspricht das Fehlen einer elektromotorischen Gegenkraft bei Gleichstrom. Weder eine solche Gegenkraft, größer als 0,0001 Volt, noch irgendwelche Spuren unipolarer Leitung[1]) konnten an den reinen Kristallen direkt nachgewiesen werden.

Ebensowenig ist irgendwelche chemische Veränderung des Materials im Innern oder an den für diesen Zweck nach dem Vorgang von Warburg und Tegetmaier verwandten Quecksilberelektroden, die mit dem ausgeschiedenen Metall Legierungen gebildet hätten, nachzuweisen, obgleich in einem Fall (Zinndioxyd) die Zahl der Amperestunden gleich 2 war. Die Leitung der Metalloxyde und -sulfide kann demnach keine elektrolytische sein.

2. An einer größeren Zahl natürlicher Kristalle wurde der Widerstand bei gewöhnlicher Temperatur und an mehreren bei hohen und tiefen Temperaturen gemessen. Von den letzteren sind im folgenden für 5 Substanzen, die in großer Reinheit erhalten werden können, und die deshalb möglichst sorgfältig durchgemessen wurden, die Zahlen gegeben. Die Versuchsanordnung ist loc. cit. eingehend beschrieben.

Die Fehler zwischen 0^0 und 200^0 sind nicht groß, wahrscheinlich stets kleiner als 0,5 Proz. Dagegen sind bei höheren wie bei tieferen Temperaturen systematische Fehler von mehr als 1 Proz. möglich. Bei den tiefen Temperaturen hauptsächlich in der Messung der Temperatur, weil die Temperatur des Bades und die des Stabes wegen der metallischen Zuleitung nicht übereinstimmen, außerdem, weil die Korrektionen des herausragenden Fadens des Pentanthermometers unsicher sind.[2]) Auch können Spuren von Wasser an den Kontakten durch Eisbildung erhebliche Widerstandsvergrößerung hervorrufen, andererseits auch gutleitende Durchwachsungen Einschlüsse, deren Einfluß bei Widerständen unter 100 Ω noch nicht hervortritt, das Resultat fälschen. Immerhin sind die Werte, wenn auch nicht vollkommen richtig, doch von größeren Fehlern frei und geben ein brauchbares Bild der gewaltigen Widerstandszunahme bei tiefer Temperatur. Bei den höheren Temperaturen stören hauptsächlich Kontaktunregelmäßigkeiten; die Widerstände können daher zuweilen etwas zu groß erscheinen. Zu beachten ist die Umwandlung in andere Modifikationen mit anderem Leitungsvermögen; diese ist sofort an dem Knick in der Widerstandskurve erkennbar.

1) Van Aubel, C. R. **135**, 734, 1902 und Guinchant, C. R. **134**, 1224, 1902.
2) O. Reichenheim, loc. cit.

1) Nur an Substanzen, die Einlagerungen mit Wassergehalt zeigen, tritt unipolare Leitung, Elektrolyse usw. auf.
2) Diese Korrektionen sind bei etwa -70^0 am erheblichsten, weil der Faden da am weitesten herausragt, sie sind für die vorliegende Arbeit bestimmt und nachträglich angebracht worden; immerhin sind dadurch die Temperaturbestimmungen zwischen -50^0 und -70^0 um mehrere Grade unsicher.

Eisenglanz (Fe_2O_3, hexagonal) aus der Peder Ankers-Grube auf der Insel Langö bei Kragerö, Norwegen. Die betreffenden Stäbe waren seinerzeit von Herrn H. Bäckström zwischen 0^0 und 250^0 untersucht worden und sind uns für diese Messungen gütigst zur Verfügung gestellt worden.

Stab Ic parallel der Hauptachse.

Länge 8,23 mm, Querschnitt 2,359 mm².

t	w (direkt)	w (absol.)	w Bäckström
−185	ca. 100000	—	—
−146	4530	129,5	—
−130	2000	57,2	—
− 71	169,5	4,85	—
0	30,6	0,876	—
16	24,6	0,702	0,705
40	—	—	0,554
88	—	—	0,363
123	9,06	0,259	0,277
140	—	—	0,250
181	6,815	0,1955	0,202
197	—	—	0,184
237	5,47	0,156	0,156

Stab IIc senkrecht zur Hauptachse.

Länge 0,675 mm, Querschnitt 2,06 mm².

t	w (direkt)	w (absol.)	v. Bäckström w (absol.)
−76	64,8	1,97	—
−73	61,3	1,87	—
0	14,12	0,431	—
18,3	11,50	0,351	0,352
22	10,88	0,333	0,335
60	—	—	0,250
86	6,2	0,189	0,198
100	—	—	0,175
117	5,11	0,156	0,164
130	—	—	0,155
168	—	—	0,128
238	3,06	0,0933	0,0980

Eisenglanz

von Ouro Preto (Brasilien).

Stab senkrecht zur Achse.

Länge 30,4 mm, Querschnitt 28,61 mm².

t	w (direkt)	w (absol.)
0	6,43	0,6833
18	5,76	0,542
56	3,84	0,361
70	3,44	0,323
95	2,84	0,267
104	2,66	0,251
115	2,57	0,242
131	2,34	0,220
187	1,82	0,171
202	1,69	0,159
255	1,46	0,1375

Pyrit (FeS_2 regulär) aus Syenit der Val Giuf, Graubünden, Schweiz. Stab II von 3,33 mm Länge, 0,761 mm² Querschnitt.

t	w (direkt)	w (absol.)
−180	24,05	0,550
− 78	1,10	0,0251
− 16,5	1,04	0,0239
0	1,05	0,0240
+ 20	1,05	0,0240
+ 85	1,22	0,0279
121	1,32	0,0300
260	1,16	0,0357
340	1,36	0,0388

Bleiglanz (PbS regulär)

von Val Strim, Graubünden, Schweiz.

Stab I, Länge 8,58 mm, Querschnitt 1,52 mm². Für Temperaturen von 18^0 bis 150^0.

t	w (direkt)	w (absol.)
−180	0,105	0,000855
− 65	0,192	0,00157
0	0,158	0,00241
18	0,173	0,00265
104	0,250	0,00384
150	0,293	0,00450

Markasit (FeS_2, rhombisch)

von Littmitz, Böhmen, Österreich.

Stab I parallel der b-Achse.

Länge 9,42 mm, Querschnitt 8,056 mm².

t	w (direkt)	w (absol.)
−130	>30000	>2600
− 78	2810	242
0	193	16,56
13	131	10,24
16,7	119,8	10,25
29	94,8	8,10
55	62,4	5,33
65	54,8	4,68
72	50,8	4,34
89,7	40,0	3,50
118	32,2	2,75
127	30,5	2,61
150	25,7	2,20
168	23,3	1,98
180	21,2	1,81
202	19,4	1,66
220	17,4	1,50
243	15,1	1,30

Graphit von Ceylon.

Stab senkrecht zur Hauptachse.

Länge 5,44 mm, Querschnitt 0,66 mm².

t	w (direkt)	w (absol.)
−185	0,350	0,00428
− 66	0,275	0,00335
0	—	0,00295
21	0,232	0,00283
61	0,218	0,00265
89	0,209	0,00254
105	0,205	0,00250
147	0,195	0,00238
181	0,185	0,00225
191	0,180	0,00220

Theorie.

Aus den oben mitgeteilten Versuchen folgt, daß von allen Erscheinungen, die der elektrolytischen Leitung eigen sind, keine mit Sicherheit nachzuweisen und daß also metallische Leitung anzunehmen ist. Gleichwohl ist die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur im allgemeinen eine andere als bei Metallen, und der Verlauf der Widerstandskurve ist so eigentümlich, daß selbst mit einer Potenzreihenformel von 4 Konstanten Bäckström den Widerstand des Eisenglanzes nur zwischen 0^0 und 100^0, aber nicht darüber hinaus darstellen konnte. Doch zeigen die Beobachtungen schon auf den ersten Blick gewisse Regelmäßigkeiten:

Je höher die Temperatur, um so mehr nähert sich das elektrische Verhalten dem der Metalle; je niedriger die Temperatur, um so stärker nimmt der Widerstand zu. Zwischen Größe des Widerstandes und Temperaturkoeffizient besteht ein Zusammenhang in der Weise, daß nach Erreichen eines bestimmten Widerstandes (etwa 0,005 Ω absoluter Widerstand) der Temperaturkoeffizient dem Zeichen und der Größe nach gleich dem der Metalle wird und dieser Grenzwiderstand kann wahrscheinlich für jede Substanz erreicht werden; nur ist zuweilen sehr hohe Temperatur erforderlich. Für tiefere Temperaturen, als sie dem Grenzwiderstand entsprechen, ist der Temperaturkoeffizient negativ und wird um so größer, je höher der Widerstand oder, was dasselbe, je tiefer die Temperatur ist.

Wir wollen im folgenden die Anschauungen der Elektronentheorie, aus denen W. Weber und W. Giese die Elektrizitätsleitung in Metallen erklärten, zugrunde legen und zunächst von den speziellen Annahmen, durch die E. Riecke, P. Drude, J. J. Thomson zu mathematischen Formeln für die elektrischen Erscheinungen in Metallen gelangten, absehen. Die nächstliegende Annahme wäre dann, daß durch Temperatursteigerung in den Oxyden und Sulfiden die Zahl der leitenden oder (was nach dieser Anschauung dasselbe ist) der freien Elementarquanten der Elektrizität, Elektronen, zunimmt, bis der weitaus größte Teil frei geworden ist, worauf dann ihr Verhalten dem der Metalle gleicht, in denen die Elektronen schon bei gewöhnlicher Temperatur fast alle frei beweglich sind. Da der zweite Wärmehauptsatz auch hier anwendbar sein muß und durch Temperatursteigerung in den Oxyden und Sulfiden kein besonderer Energievorgang stattfindet, so muß das Freiwerden oder die Dissoziation der Elektronen, von denen wir zunächst nur eine Art als vorhanden annehmen wollen, durch die bekannte Formel $C = e^{-\frac{q}{T}}$ ausdrückbar sein. Hierin bedeutet C die Konzentration, d. i. die im ccm vorhandene Menge in g-Molekülen ausgedrückt, q die entsprechende Vereinigungswärme in gr-cal. von 1 g Molekül bei der absoluten Temperatur T. Wir können daher, wenn wir mit N die Zahl der freien Elektronen bezeichnen, auch setzen $N = N_0 \cdot e^{-\frac{q}{T}}$, worin dann N_0 die Gesamtzahl der Elektronen im ccm der betreffenden Substanz bezeichnet.

Das Verhalten der freien oder dissoziierten Elektronen soll dem in Metallen gleich sein. Die Leitfähigkeit in Metallen kann aber empirisch durch die Formel $T = T_0 (1 - \alpha t + \beta t^2)$ ausgedrückt werden, wobei α zwischen 0,002 und 0,004, β zwischen + 0,000009 und — 0,000009 liegt, T_0 ist nach der Elektronentheorie jedenfalls proportional der Zahl N der freien Elektrizitätsträger, also ist $T = c N_0 e^{-\frac{q}{T}} (1 - \alpha t + \beta t^2)$ oder $T = C_1 \cdot e^{-\frac{q}{T}} (1 - \alpha t + \beta t^2)$ und hieraus folgt, daß der Widerstand

$$w = C' (1 + \alpha t + \beta t^2) e^{+\frac{q}{t+273}}.$$

Soll die Konstante $C' = w_0$, dem Widerstande bei 0^0 Celsius, gleichgesetzt werden, so muß, wie man leicht sieht, die Formel

$$w = w_0 (1 + \alpha t + \beta t^2) e^{+q\left(\frac{1}{t+273} - \frac{1}{273}\right)}$$

geschrieben werden.

Diese Formel enthält nur eine ganz willkürliche Konstante, nämlich q, die zwischen 0 und $+\infty$ liegen kann, praktisch aber zwischen 0 und + 10000 zu liegen scheint. Wie aus der Herleitung ersichtlich, kann q von der Temperatur abhängen, doch scheint q erster Annäherung konstant zu sein.

Die Prüfung der Formel an den Beobachtungen ist rechnerisch im folgenden durchgeführt und der Übersichtlichkeit halber teilweise graphisch eingetragen.

Eisenglanz

$w = 0{,}876 (1 + 0{,}00387\ t + 0{,}00000026\ t^2) e^{\frac{1400}{T}}$.

Mittelwerte der Messungen von Bäckström und Reichenheim.

⊥ zur Achse, Mittelwerte der Messungen von Bäckström und Reichenheim.

t	absol. w (beob.)	absol. w (berechn.)
0	—	0,876
16	0,7035	0,702
40	0,554	0,553
88	0,363	0,365
123	0,269	0,270
140	0,250	0,248
181	0,1985	0,197
197	0,184	0,186
237	0,156	0,159
		t (berechn.)
— 74 (?)	4.85	—78
—130	57.2	—132
—146	129.5	—146
—185	etwa 3000	—178

$w = 0{,}431\,(1 + 0{,}00383 \pm 0{,}00000045\,t^2)\,e^{\frac{1290}{T}}$.

t	absol. w (beob.)	absol. w(berechn.)
0	—	0,431
18,3	0,351	0,351
22	0,334	0,334
60	0,250	0,250
86	0,193	0,1915
100	0,175	0,174
117,5	0,159	0,157
130	0,155	0,154
168	0,128	0,129
238	0,096	0,098
t (korrig.)		t (berechn.)
ca. -76^0	1,97	-78^0
-73^0	1,87	-75^0

Eisenglanz

von Ouro Preto senkrecht zur Achse.

Die Formel lautet:

$w = 0{,}6833\,(1 + 0{,}0039\,t \pm 0{,}000002\,t^2)\,e^{\frac{1358}{T}}$.

t	absol. w (beob.)	absol. w(berechn.)
0	—	0,6833
18	0,542	0,542
56	0,361	0,361
70	0,323	0,323
95	0,267	0,268
104	0,251	0,254
115	0,242	0,242
131	0,220	0,219
187	0,171	0,168
202	0,159	0,158
255	0,1375	0,135

Markasit.

Widerstand parallel der b-Achse.

Die Formel zur Berechnung lautet:

$w = 16{,}56 \cdot (1 + 0{,}00264 \cdot t \pm 0{,}000009 \cdot t^2) \cdot e^{\frac{1850}{T}}$.

t	absol. w (beob.)	absol. w(berechn.)
0	—	16,56
16	10,25	10,25
65	4,68	4,72
118	2,75	2,72
150	2,20	2,07
180	1,81	1,72
220	1,50	1,43
243	1,30	1,30
— 78	242	216
−130	größer als 2600	etwa 5000

Die graphische Darstellung zeigt, daß die berechnete und beobachtete Kurve zwischen 16^0 und 250^0 fast zusammenfallen. Inwieweit die Unterschiede auf Messungsfehler oder auf Inkonstanz der Größe q zurückzuführen sind, kann noch nicht entschieden werden.

Für Molybdänglanz, dessen Widerstände in der Dissertation S. 26 für mehrere Temperaturen angenähert gemessen werden, ist q etwa gleich 1400, $\alpha = 0{,}00260$, $\beta = 0{,}000009$.

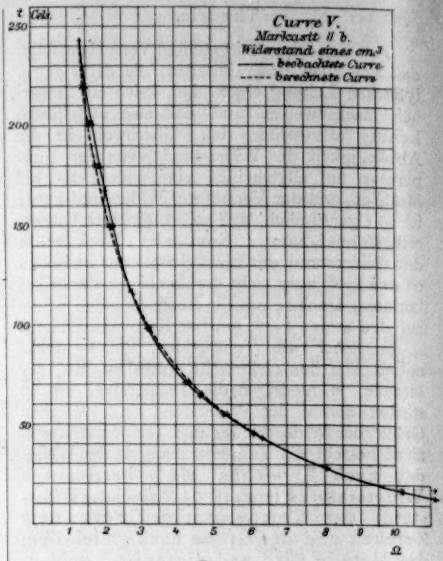


Fig. 1.

Doch sind die Fehler der einzelnen Bestimmungen wegen des Aufblätterns der Kristalle, und daher auch die Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung so groß, daß wir auf eine Prüfung der Formel an dieser Substanz verzichten müssen.

Pyrit.

Val Giuf.

Die Formel lautet:

$w = 0{,}0240\,(1 + 0{,}00385 \cdot t + 0{,}0000037 \cdot t^2)\,e^{\frac{240}{T}}$.

t	absol. w (beob.)	absol. w(berechn.)
−180	0,550	0,550
— 78	0,0251	0,0245
0	—	0,0240
20	0,0240	0,0240
85	0,0279	0,0263
121	0,0300	0,0278
260	0,0357	0,0351
340	0,0388	0,0402

Auf den beistehenden Kurven ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung direkt zu ersehen.

Bleiglanz

läßt sich in dem genauer untersuchten Intervall zwischen + 150° und −180° durch die Formel $w = 0{,}00242\,(1 + 0{,}00524\,t)$ darstellen,

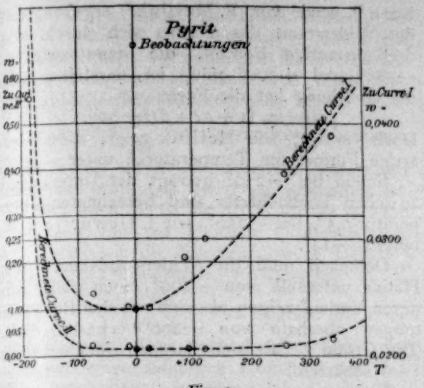


Fig. 2.

die Größe q ist also sehr klein, < 50. Bleiglanz verhält sich wie ein Metall bei denselben Temperaturen. Um die kleine Größe q genau zu bestimmen, müßten Messungen bei viel tieferen Temperaturen in der Weise vorgenommen werden, wie sie Dewar an Metallen bei dem Siedepunkt des Wasserstoffs angestellt hat.

Graphit.

Die Formel lautet:

$$w = 0{,}00295\,(1 + 0{,}00278\,t \pm 0{,}00000865\,t^2)\,e^{\frac{350}{T}}.$$

t	absol. w (beob.)	absol. w (berechn.)
−185	0,00428	0,00428
− 66	0,00335	0,00342
0	—	0,00295
21	0,00283	0,00283
61	0,00265	0,00265
89	0,00254	0,00255
105	0,00250	0,00252
147	0,00238	0,00239
181	0,00225	0,00225
191	0,00220	0,00220

Wie man sieht, darf die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung eine gute genannt werden. Durch andersartige Formeln auch mit einer weit größeren Anzahl von Konstanten ist es uns nicht geglückt, auch nur annähernd so gute Übereinstimmung zu erhalten; man darf also wohl annehmen, daß die vorgeschlagene Formel eine gewisse theoretische Bedeutung besitzt. Betrachtet man die Art der Widerstandsänderung, so fällt auf, daß der Einfluß des Exponentialgliedes z. B. bei Eisenglanz bis zu sehr hohen Temperaturen heraufreicht, weil die Konstante q (die Dissoziationswärme) groß ist. Daher liegt nahe, auch festen Substanzen, die bei ziemlich hohen Temperaturen noch sehr schlecht leiten, wie Quarz, Zirkon, Magnesiaoxyd usw., die gleichen Eigenschaften wie den Metalloxyden und -sulfiden zuzuschreiben, nur mit dem Unterschied, daß sie ein größeres q besitzen. Schon die Untersuchungen von Nernst und von Bose zeigten, daß die durch den elektrischen Strom äußerst hoch erhitzten Gemenge von Oxyden, die sich vielleicht im halbflüssigen Zustand befinden, nicht entfernt das Faradaysche Gesetz erfüllen. Wenn die Leitung in den Nernststiften eine reine elektrolytische sein soll, so ist es notwendig, einen starken Reststrom zu postulieren, der durch außergewöhnlich hohe Diffusionsgeschwindigkeiten verursacht wird. Neuere sehr sorgfältige Versuche von F. Horton[1]) in Cambridge, die an ganz reinen kohärenten Oxyden wie Quarz, Magnesiaoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd ausgeführt werden, zeigten, daß diese bei gewöhnlicher Temperatur äußerst schlechtleitende Substanzen bei hoher Temperatur hauptsächlich metallisch z. T. ohne irgendwelche Polarisation leiten und einige nicht einmal Spuren elektrolytischer Produkte abscheiden. Horton zeigt durch graphische Vergleichung der Kurven an zwei Substanzen, daß die Leitfähigkeit nach seinen Beobachtungen durch die Formel $A \cdot T^{1/2}\, e^{-\frac{b}{T}}$ darstellbar ist, welche nach Richardson[2]) und Wehnelt[3]) die Zahl der im evakuierten Rohr ausgesandten negativen Elektronen angibt.

Diese Formel stimmt zwar mit unserer nicht vollkommen überein, gibt aber, wie man leicht sieht, solange $T \leq b$ ist, Werte, die nur wenig von den aus unserer Formel erhaltenen verschieden sind. — Daß aber andererseits für flüssige Verbindungen die elektrolytische Leitung überwiegt und manchmal allein vorhanden ist, geht aus zahlreichen Untersuchungen, die z. B. von Lorenz (Die Elektrolyse geschmolzener Salze, II. Halle 1905) zusammengestellt sind, hervor. Daraus ersieht man, daß unsere Formel am besten stimmen wird, wenn die Substanzen weit unterhalb ihres Schmelzpunktes untersucht werden, am schlechtesten dagegen für hohe Temperaturen bei Substanzen glasartiger Natur, wie geschmolzener Quarz, Silikatgläser, bei denen ein allmählicher Übergang vom festen zum flüssigen Zustand stattfindet, und wo also wahrscheinlich das gleiche für die Art der elektrischen Leitfähigkeit gilt.

Im folgenden ist an den Messungen von Horton unsere Formel geprüft. Sie gibt für Kupferoxyd, wie zu erwarten, die Beobachtungen sehr gut wieder, nur bei tiefen Temperaturen, wo die Widerstände größer als 100000 Ohm sind, zeigen sich systematische

1) F. Horton, Phil. Mag. (6) 11, 505, 1906.
2) O. W. Richardson, Proc. Cambr. Phil. Soc. 11, 291, 1901.
3) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 14, 425, 1904.

Abweichungen; diese beruhen, wie wir aus eigenen Beobachtungen schließen möchten, wahrscheinlich darauf, daß hier, wo die Leitfähigkeit äußerst klein ist, geringe Verunreinigungen sich sehr stark geltend machen.[1]) Bei geschmolzenem Quarz sind die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werten dagegen ziemlich groß und zeigen einen ausgeprägten Gang; vermutlich hängt das mit dem Auftreten elektrolytischer Leitung zusammen, die bei flüssigen und halbflüssigen Verbindungen sicher vorhanden ist.

Kupferoxyd

t	von Horton beob.	nach unserer Formel berechnet
(59	91560	235000)
134	12360	12300
157	5930	5930
268	556	525
385	96,2	96,2
463	36,3	30,0

Wir haben hier nur angenähert gerechnet, weil die Beobachtungen bei den tieferen Temperaturen, wie erwähnt, wahrscheinlich nicht ganz frei von systematischen Fehlern sind.

Die Formel wird hier am besten folgendermaßen geschrieben:

$$\frac{w'}{w} = \frac{1+\alpha t' + \beta t'^2}{1+\alpha t+\beta t^2} \cdot e^{q\left(\frac{1}{T'}-\frac{1}{T}\right)}.$$

Die angenäherten Werte sind:

$$\alpha = 0{,}003,\ \beta = 0,\ q = 5600.$$

Für geschmolzenen Quarz liegt q zwischen 9000 und 11000.

Unsere Messungen an Bleiglanz zeigen, daß dieser auch in dem Verhalten des Temperaturkoeffizienten durchaus den Charakter der metallischen Leitung trägt. Gleichwohl darf man sehr wahrscheinlich annehmen, daß, geradeso wie Pyrit unterhalb -30^0 C einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes aufweist, Bleiglanz allerdings bei viel tieferen Temperaturen unter -180^0 ein analoges Verhalten zeigen wird. Ein naheliegender Schritt ist es, diese Annahme auch auf die Metalle auszudehnen, zumal da ein Element, der Kohlenstoff, wie unsere Messungen an Graphit zeigen, schon bei gewöhnlicher Temperatur einen negativen Temperaturkoeffizient besitzt. Die Widerstandsmessungen von Dewar bei sehr tiefen Temperaturen haben gezeigt, daß die Widerstände sich nicht in derselben Weise ändern, wie von -180^0 bis zu den höchsten Temperaturen. Auch die Messungen von P. Chappuis und J. A. Harker[2]), von L. Holborn[1]), sowie von B. Meilink[2]) ergeben, daß der Widerstand des Platins sich durch eine dreikonstantige Formel, die dann zwischen -180^0 und $+500^0$ gültig ist, darstellen läßt, die Gleichung hat die Form

$$w = w_0\,(1+\alpha t+\beta t^2+\delta t^3).$$

Doch versagt, wie Meilink zeigt, diese derartige Formel für Temperaturen unter -200^0.

Schon bei -210^0 beträgt der Unterschied zwischen beobachteter und berechneter Temperatur $0{,}5^0$, bei -252^0, wie J. Dewar[3]) zeigte, bereits -14^0.

Demnach muß die Widerstandskurve des Platins unterhalb von -200^0 einen völlig anderen Verlauf zeigen als sich aus den Beobachtungen oberhalb von -200^0 erwarten läßt. (Die Größe q läßt sich darnach annähernd zu 3—6 schätzen.)

Viel ausgeprägter zeigt das Eisen ein analoges Verhalten; während die Beobachtungen zwischen $+500^0$ und -180^0 bei -252^0 einen Widerstand erwarten lassen, der kleiner als $0{,}01 \cdot w_0$ wäre, beträgt dieser in Wirklichkeit nach J. Dewar $0{,}125 \cdot w_0$, und es wäre möglich, daß der Punkt, wo $\frac{dw}{dt} = 0$ ist, schon innerhalb oder in der Nähe der heute erreichbaren Temperaturen liegt.

Bei den anderen Metallen, Silber, Gold, Kupfer liegt dieser Punkt dagegen sehr niedrig; q, die Dissoziationswärme ihrer Elektronen, muß sehr klein sein.

Graphit zeigt mit den Metallen darin Übereinstimmung, daß q weit kleiner ist als bei den meisten untersuchten Verbindungen.

Der Widerstand ist, nachdem die meisten Elektronen dissoziiert sind, $\frac{\sqrt{8amT}}{e^2 \cdot l}$ proportional.

Falls die Weglänge und a konstant bliebe, wäre der Widerstand mit $\sqrt{T}$ proportional. Bekanntlich ist dies nicht der Fall; man muß also annehmen, daß die Weglänge mit steigender Temperatur abnimmt und zwar für die verschiedenen Metalle in verschiedener Weise. Doch ist nicht möglich, daß der Widerstand, von der Elektronendissoziation abgesehen, der 1. Potenz der Temperatur streng proportional ist, da sich hieraus die Folgerung ergeben würde, daß die Weglänge für niedrige Temperaturen sehr groß, für 0^0 absolut unendlich groß würde. Wahrscheinlich ist, wie uns Rechnungen zeigten, $l = \frac{l_0}{1+f(T)}$, worin $f(T)$ eine komplizierte Funktion etwa $= A \cdot e^{-cT} \cdot T^{0{,}5+\delta}$ ist.

1) vgl. loc. cit. S. 23.
2) P. Chappuis u. J. A. Harker, Trav. et mem. Bureau int. **12**, 1, 1900.

1) L. Holborn, Ann. d. Phys. **6**, 242, 1901.
2) B. Meilink, Commun. Phys. Labor. Leiden. Nr. 93, 1904.
3) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **68**, 360—366, 1901.

Wir haben diese Annahmen vorläufig in unserer Formel S. 573 umgangen, indem wir für diese Größen die empirisch für Metalle bei höheren Temperaturen ermittelten Werte des Temperaturkoeffizienten zugrunde legten.

Daraus, daß $\frac{dw}{dt}$ für die meisten Substanzen positiv wird, wenn der absolute Widerstand kleiner als etwa 0,01 bis 0,001 geworden ist, folgt, daß auch die Größe $c_1 \cdot N_0$ für die meisten Substanzen von der gleichen Größenordnung ist. Legen wir die Formeln von P. Drude[1]) und Lorentz[2]) zugrunde, so kann man $c_1 \cdot N_0$ schreiben $= \frac{e^2 N o l}{\sqrt{8 a m T}}$. Das scheint uns recht bemerkenswert; denn wahrscheinlich hängt dies nicht mit einer zufälligen Konstanz des Produktes zusammen, in dem sich Größen befinden, die voneinander nicht direkt abhängen; vielmehr sind wahrscheinlich sowohl N_0 wie l der Größenordnung nach konstant, von e, m und a ist die strenge Konstanz in den Theorien von Drude und Lorentz vorausgesetzt.

Im folgenden seien einige mit obigen Anschauungen über Elektrizitätsleitung in festen Körpern in Zusammenhang stehenden Punkte erwähnt:

1. Das elektrochemische Verhalten der Metalloxyde und -sulfide findet dadurch eine Erklärung. Da z. B. $Fe_2 O_3$ in $Fe_2^{+} O_3$ und ne^{-} zerlegt ist, könnte nur $Fe_2^{+} O_3$ als ganzes n wertiges Ion in Lösung gehen, müßte sich also z. B. mit n cl-Ionen zu $Fe_2 O_3 cl n$ verbinden. Da aber diese Verbindungen nicht bekannt und daher wahrscheinlich nicht stabil sind, würde $Fe_2 O_3$ wieder ausgeschieden werden. Die schwere Angreifbarkeit der festen Oxyde, Sulfide usw. als Elektroden in Lösungen beruht also wahrscheinlich darauf, daß sie nicht in Metall- und Sauerstoff- bezw. Schwefelionen zerfallen, sondern daß bei der eintretenden elektrischen Dissoziation das Molekül erhalten bleibt.

2. Die bei hohen Temperaturen plötzlich eintretende starke Weißglut durchsichtiger Oxyde, wie Quarz, Magnesia, Zirkonoxyd, Thoroxyd usw., beruht auf dem Zusammentreffen zweier steil verlaufender Kurven: 1. die Strahlungskurve, die für weiß z. B. bei 1600° der 15. Potenz der absoluten Temperatur proportional wächst, und 2. die Widerstandskurve, die für Quarz usw. bei diesen Temperaturen äußerst steil, entsprechend der Exponentialform der Funktion, verläuft.

3. Elemente, die elektronegativ sind, müssen in festem kristallinischen Zustand Isolatoren sein, wenn, wie wir angenommen, in diesem eine elektrolytische Leitung unmöglich ist, und es freie positive Elektronen nicht gibt.

4. Aus unseren Annahmen erklärt sich auch der grundlegende Unterschied im optischen Verhalten der Metalle und der meisten Metalloxyde und -sulfide und der anderen Verbindungen. Die Metalle werden, wie sowohl aus den Messungen der Reflexion wie aus der direkten Bestimmung der Absorption folgt, im Ultraviolett bedeutend durchsichtiger, die Metallsulfide usw. dagegen undurchsichtiger. Wie Drude gezeigt hat, ist die Absorption im Ultraviolett auf die Eigenschwingung des negativen Elektrons zurückzuführen. Da diese bei den Verbindungen der Metalle der Mehrzahl nach noch gebunden sind, so können sie Schwingungen um eine Ruhelage ausführen. Zum Teil aber sind wie bei den Metallen die negativen Elektronen frei; dies bedingt die kontinuierliche der Maxwellschen Regel folgende Absorption. Außerdem können wie bei den Isolatoren die positiven nicht abdissoziierten Atomgruppen schwingen, solange sie mit dem negativen Elektron verbunden sind. Daß die gutleitenden Metalloxyde und -sulfide in demselben Sinne wie die Metalle von der Maxwellschen Regel abweichen, erklärt sich daher sehr leicht aus ihrem übereinstimmenden elektrischen Verhalten.

5. Für eine Theorie des Para- und Diamagnetismus erscheint beachtenswert, daß die gutleitenden Oxyde und Sulfide paramagnetisch, die schlechtleitenden diamagnetisch sind; diese Regel gilt sogar, wenn mehrere verschiedenartige Oxyde vorhanden ($Pb O_2$ schlechtleitend, diamagnetisch, $Pb O$ gutleitend, paramagnetisch; $Cu_2 O$ schlechtleitend, diamagnetisch, $Cu O$ besser leitend, schwach paramagnetisch.

6. Vielleicht lassen sich auf Grund der Elektrizitätsleitung neue Definitionen des festen kristallinischen, flüssigen und gasförmigen Zustandes gewinnen:

Feste kristallinische Körper dissozieren in negative Elektronen und positiv geladene Moleküle, welch letztere das Kristallgitter bilden, und leiten metallisch; Flüssigkeiten dissoziieren in negative und positive Ionen, die beide Materie mit sich führen; Gase dissoziieren von selbst überhaupt nicht weder bei gewöhnlicher noch bei hoher Temperatur.

7. Einige spezielle Folgerungen für Thermoeffekt, Thomsoneffekt usw. wollen wir später diskutieren.

Das Ergebnis dieser Arbeit läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Der elektrische Widerstand fester Körper ist in seiner Abhängigkeit von der Temperatur durch ein Gesetz von

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 1, 566, 1900.
2) H. A. Lorentz, Ergebnisse u. Probleme d. Elektronentheorie. Berlin 1905.

der Form $w = w_0 (1 + at \pm \beta t^2) e^{\frac{q}{T+273}}$ darstellbar. Die elektronentheoretischen Folgerungen aus diesem Gesetz geben den Zusammenhang mit verschiedenen physikalischen Erscheinungen befriedigend wieder.

Freiburg i. Br., Mathem.-physik. Institut. Juli 1906.

(Eingegangen 16. Juli 1906.)

Die Farbenerscheinungen bei fließenden Kristallen.

Von O. Lehmann.

Die fließend-kristallinischen Modifikationen der Verbindungen des Cholesterins mit organischen Säuren sind bekanntlich[1]) dadurch ausgezeichnet, daß sie bei Betrachtung mit freiem Auge auf dunklem Hintergrund, sowie bei mikroskopischer Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols merkwürdige, außerordentlich prächtige Farbenerscheinungen zeigen, welche zum Teil an das Schillern des Opals erinnern, weit mehr aber an das von Beugungsgittern, und bisher noch nicht erklärt sind.

Von Herrn Prof. F. M. Jaeger in Zaandam ist vor einiger Zeit eine Reihe neuer Cholesterinverbindungen dargestellt worden, welche er mir in freundlicher Weise zur näheren Untersuchung überließ. Bei diesen glaube ich den Grund der Erscheinungen gefunden zu haben und möchte meine Auffassung mitteilen, da, falls sie zutrifft, die Erscheinungen für die Kenntnis der Vorgänge bei Kristallisation und Erstarrung, sowie bei der Umwandlung einer fließend-kristallinischen Modifikation in eine andere — einer bei diesen neuen Präparaten zum erstenmal beobachteten Erscheinung — von großem Werte werden dürften. Sie steht in Übereinstimmung mit der von mir seit dem Jahre 1876 vielfach verteidigten Anschauung[2]), die allgemein angenommene Kontinuitätstheorie der Aggregatzustände sei irrig, die verschiedenen Modifikationen einer Substanz seien nicht nur durch die Art der Zusammenlagerung (Aggregation) der Moleküle verschieden (Mitscherlichs Theorie des Polymorphismus, van der Waals' Theorie der Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes), sondern die Moleküle selbst seien ungleich beschaffen, so daß also polymorphe Modifikationen Mischkristalle bilden und die festen Modifikationen in der (oder den) flüssigen sich auflösen können, was nach der herrschenden Kontinuitätshypothese absolut unmöglich ist.

1) Siehe die Literatur in O. Lehmann, Flüssige Kristalle. Leipzig, W. Engelmann. 1904. S. 42.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **20**, 77, 1906.

Der Prozeß der Erstarrung ist nach meiner Auffassung nichts anderes als die Kristallisation der festen Modifikation aus ihrer Lösung in der Schmelze, ebenso ist die Kondensation eines Dampfes aufzufassen als die Ausscheidung der Flüssigkeit aus ihrer Lösung im Gase[1]) und alle Anomalien in der Nähe des Erstarrungs- bezw. Kondensationspunkts sind Folgeerscheinungen dieser Löslichkeit, müssen sich somit quantitativ aus derselben ableiten lassen, falls es gelingt, auf irgendeinem Wege die Konzentration der Lösung zu ermitteln. Die in Frage stehenden Farbenerscheinungen gehören ebenfalls zu diesen Anomalien, und falls meine Ansicht zutrifft, wird es möglich sein müssen, auf Grund der Sätze der theoretischen Optik aus der beobachteten Farbe mit Sicherheit jene bis jetzt unbekannte Konzentration der Lösung zu ermitteln.

Der Verlauf der fraglichen Farbenerscheinungen ist folgender. Schmilzt man eine kleine

1) Ostwald, Lehrb. d. Allgem. Chemie, Bd. II, Teil 3, S. 1 gibt an, bis zum Jahre 1890 sei „der Name Lösung ausschließlich auf flüssige homogene Gemenge angewendet worden", die Ausdehnung des Lösungsbegriffs (homogenes Gemenge) auf Gase sei zuerst von ihm (l. c. 1, 606, 1901) durchgeführt worden. Dies ist nicht zutreffend, denn bereits in meiner ersten diesbezüglichen Abhandlung (Zeitschr. für Kristallogr. 1, 97, 1877) ist als selbstverständlich vorausgesetzt, daß Lösungen in Flüssigkeiten und Gasmischungen ihrem Wesen nach nicht voneinander verschieden sind, es wird auch eingehend von der „Lösung" fester, flüssiger und gasförmiger Körper in Gasen gesprochen, ebenso in meinem Buch Molekularphysik z. B. **2**, 201, 1889. Es ist auch schon mit aller Klarheit ausgesprochen, daß nicht nur ein fremder Stoff in einem Gase gelöst sein kann, sondern auch eine flüssige oder feste Modifikation derselben Substanz. Ostwald bemerkt dazu in der Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 368, 1889 über manches, insbesondere über des Verfassers Ansichten von einer „Löslichkeit von Flüssigkeiten im Dampf" sei eine Auseinandersetzung wünschenswert. Auch die Mischkristalle sind schon in meiner Dissertation 1876 auf gleiche Stufe mit den Lösungen gestellt, doch nicht als solche bezeichnet, weil nach meiner Ansicht „Lösung" nur dann stattfindet, wenn der sich lösende Körper im Lösungsmittel diffundiert. Mischkristalle entstehen aber nicht durch Diffusion, sondern Adsorption, wie in meinem Buch „Flüssige Kristalle", S. 150 u. 170, näher ausgeführt ist. Eine Lösung muß auch einen „Sättigungspunkt" haben, d. h. der gelöste feste Körper muß bei Überschreitung desselben auskristallisieren. Deshalb können z. B. kolloidale Pseudolösungen, die mit den Mischkristallen hinsichtlich ihrer Konstitution (nicht bezüglich der Entstehung) auf gleiche Stufe gestellt werden können, ebenfalls nicht als „Lösungen" bezeichnet werden. Aus Goldrubinglas z. B. kann das Gold nicht auskristallisieren, weil es schon auskristallisiert ist. Wäre der W. Thomsonsche Satz von der größeren Lösungstension an konvexen Flächen zutreffend, so könnte man allerdings an ein Aufzehren der kleinen Goldpartikelchen durch einen größeren Kristall denken. Jener Satz trifft aber nicht zu. (Diese Zeitschr. **7**, 392, 1906.) Auch das Zusammenflocken kolloidal suspendierter Partikelchen entspricht nicht der Kristallisation, da die richtende Kraft fehlt, welche die sich aneinander legenden Teilchen parallel richten müßte. Hierzu ist eben vom Standpunkt der Molekulartheorie nötig, daß diese Teilchen Moleküle, nicht größere Komplexe solcher sind. Nach Ostwalds energetischer Theorie, welche die Existenz von Molekülen verwirft, ist allerdings das Auftreten solcher richtender Kräfte vollkommen unverständlich, da die Energiegleichungen vektorielle Eigenschaften nicht berücksichtigen. Sie existieren aber doch.

Menge der Substanz auf dem Objektträger des Mikroskops, bedeckt sie mit einem Deckglas und läßt nun abkühlen, so kündigt sich das Auftreten der fließend-kristallinischen Modifikation an durch das Erscheinen eines schwachen hellblaugrauen Schimmers, welcher wieder verschwindet, wenn der Übergang in diese Modifikation beendet ist, d. h. die fließenden Kristalle sich zu einer zusammenhängenden Masse aneinandergeschlossen haben.[1])

Die Ursache dieses zuerst auftretenden hellblaugrauen Farbenschimmers dürfte die gleiche sein wie die der sog. Farben der „trüben Medien", indem die winzigen zuerst auftretenden fließenden Kriställchen eine Trübung der Schmelze bedingen. Er ist also ohne besondere Bedeutung.

Bei weiterer Abkühlung sieht man dann aber erst blaß, dann immer intensiver einen prächtig blauvioletten Schimmer auftreten, welcher allmählich in rein blau, manchmal auch nacheinander in grün, gelb, rot usw. übergeht, also alle Farben des Spektrums durchläuft. Schließlich verschwindet er plötzlich, indem die Masse erstarrt. Diese später auftretenden gesättigten Farben erscheinen namentlich dann in voller Schönheit, wenn die Masse durch Fließen infolge der Volumänderung beim Erstarren oder veranlaßt durch Andrücken des Deckglases mittels der Präpariernadel (bis auf die sog. „öligen Streifen") vollkommen homogen geworden ist, d. h., da ein völlig ungeordnetes Aggregat von Molekülen wegen der „Homöotropie" nicht vorliegen kann, sich in ein Aggregat verwandelt hat, in welchem überall die optische Achse senkrecht zur Glasfläche steht, in eine sog. pseudoisotrope Masse. Zwischen gekreuzten Nicols sind die Farben dieselben, und beim Drehen von Polarisator oder Analysator kann man mehr oder minder starke Drehung der Polarisationsebene konstatieren, die natürlich von der Dicke des Präparats abhängt. Im durchfallenden gewöhnlichen Licht sieht man sehr blaß die komplementären Farben.

Die Aufklärung über die Ursache der Erscheinung brachte die nähere Untersuchung des Cholesterylcaprinats, bei welchem die Existenz von zwei fließend-kristallinischen Modifikationen konstatiert wurde[2]), sowie die Möglichkeit, die Stabilität derselben durch fremde Zusätze zu beeinflussen.

Schmilzt man die Substanz und läßt zwischen gekreuzten Nicols unter dem Mikroskop langsam abkühlen, indem man zweckmäßig gleichzeitig Heizflamme und kühlenden Luftstrom wirken läßt[1]), so tritt zunächst eine sehr schwach doppelbrechende relativ leicht fließende kristallinische Modifikation auf, deren Kristallindividuen so klein sind, daß sie (ohne Zusatz eines Lösungsmittels) nicht deutlich erkannt werden können. Die Masse erscheint gesprengelt dunkelgrau und wird beim Niederdrücken des Deckglases mittels der Präpariernadel schwarz, durchzogen von einem Netzwerk „öliger Streifen" (Fig. 1), ganz wie die ähnlich aussehende

Fig. 1.

fließend-kristallinische Modifikation des Cholesterylbenzoats. Ursache dieser Umwandlung ist die Homöotropie, welche bedingt, daß gewissermaßen Straßen oder Kanäle sich bilden, in welchen die Masse leicht fließt, die „öligen Streifen", die dort infolge der Druckwirkung der Moleküle sich parallel gerichtet haben und zwar so, daß der Reibungswiderstand ein Minimum wird. Dies tritt ein, wenn die optische Achse, wie es bei den öligen Streifen der Fall ist, senkrecht zu den aneinander vorbeigleitenden Schichten steht. In den von den öligen Streifen umschlossenen Gebieten steht umgekehrt die optische Achse senkrecht zur Glasfläche, einesteils infolge der adsorbierenden und orientierenden Kraft der Glasflächen, andernteils infolge der Druckwirkung, welche solchen Effekt haben kann, wenn die Moleküle etwa blättchenförmig sind, wie bereits bei Besprechung der analogen Erscheinungen bei Paraazoxyzimtsäureäthylester angedeutet wurde.[2]) Die geringere Reibung in der um 90° verdrehten Stellung erklärt sich unter dieser Annahme sehr einfach dadurch, daß die hochkant stehenden Blättchen in den öligen Streifen nur mit geringer Fläche das Glas berühren, die platt anliegenden in den schwarzen Gebieten dagegen in ihrer ganzen Ausdehnung. Diese Gebiete bilden gewissermaßen feststehende Inseln, welche von der in den öligen Streifen sich fortschiebenden Masse umflossen werden. Im Durchschnitt gezeichnet wäre also die Stellung der Blättchen in den dunklen Gebieten, so wie in Fig. 2 *aa*, in den öligen Streifen, so

1) Bei Mischungen mit Paraazoxyphenetol habe ich häufig zwischen gekreuzten Nicols eine kaum sichtbare gesprengelte dunkelblaugrüne Masse den fließenden Kristallen voranschreiten sehen. Vielleicht handelt es sich um eine dünne Schicht der letzteren, welche sich infolge Adsorption durch das Glas früher ausscheidet.

2) O. Lehmann, diese Zeitschr. 7, 393, Anm., 1906.

1) Mikroskope, welche mit diesen Vorrichtungen versehen sind, liefern Voigt & Hochgesang in Göttingen und C. Zeiß in Jena. Die Präparate sind zu beziehen von E. Merck in Darmstadt.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 19, 407, 1906.

Fig. 2.

wie in Fig. 2 *bb*. Hierdurch wird auch klar, daß ein öliger Streifen ohne weiteres verschwinden oder sich (in beliebiger Ausdehnung) neu bilden kann. Letzteres geschieht z. B., wenn die Masse um eine Luftblase herumströmt (Fig. 3), weil sich die Blättchen der Oberfläche

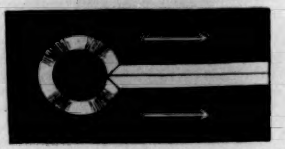


Fig. 3.

derselben parallel richten und durch die Strömung weitergetrieben diese Stellung behalten. Natürlich handelt es sich nicht um sichtbare Blättchen, sondern um Moleküle, und man kann darin, daß die Erklärung aller dieser Erscheinungen nur unter Beiziehung der Form der Moleküle möglich ist, einen Beweis für deren Existenz sehen, entgegen der von Ostwald vertretenen Auffassung, welche die Existenz von Molekülen nicht anerkennen will, aber nicht imstande ist, eine Erklärung solcher Erscheinungen zu bieten.

Im allgemeinen bilden die öligen Streifen zwischen gekreuzten Nicols, wenn die Masse zur Ruhe gekommen ist, ein Netzwerk leuchtender Streifen, welche dunkle Zellen umschließen. Sinkt die Temperatur immer weiter, so sieht man plötzlich, in der Regel von einer Seite her, eine Veränderung in der Masse sich vollziehen, die sich dadurch ankündigt, daß der dunkle Inhalt der Zellen zunächst violette, dann blaue, eventuell auch nacheinander grüne, gelbe und rote Farbe annimmt, worauf dann plötzlich die Ausscheidung der zweiten fließend-kristallinischen Modifikation, d. h. die Umwandlung der vorhandenen, sehr schwach doppelbrechenden Modifikation I in die neue stärker doppelbrechende, in größeren Kristallindividuen[1]) auftretenden Modifikation II erfolgt. Daß die letztere etwas weniger leichtflüssig als die Modifikation I ist, erkennt man ohne weiteres, wenn man mit der Präpariernadel auf das Deckglas drückt, wobei die Modifikation I in starke Strömung gerät, während die Modifikation II sich wie eine zähere Flüssigkeit verhält.

Die stärkere Doppelbrechung ergibt sich daraus, daß die Modifikation II nicht wie I grau erscheint, sondern in Interferenzfarben I. oder II. Ordnung, obschon natürlich die Dicke des Präparats bei der Umwandlung sich nicht geändert hat, speziell da, wo beide Modifikationen in Berührung sind. Genauer kann man sich von der Stärke der Doppelbrechung überzeugen durch das früher beschriebene Verfahren der Erzeugung Newtonscher Farbenringe mittels einer Linse als Deckglas.[1])

Der farbige Saum, welcher der Umwandlung voranschreitet, erweist sich auch bei der stärksten Vergrößerung als vollkommen homogen und ist von keiner Strömung oder sonstigen Änderung der Masse begleitet. Es handelt sich also offenbar um eine molekulare Änderung, die mit der Auskristallisation der Modifikation II zusammenhängt, da sie derselben unmittelbar vorangeht, derart, daß diese mit Sicherheit erfolgt, sobald (bei der angewandten Dicke der Präparate) die rote Farbe erreicht ist.

Nach dem Wesen dieser molekularen Änderung brauchen wir nicht lange zu suchen. Meine Beobachtungen über das Wachstum der Kristalle[2]) haben zu dem Ergebnis geführt, daß jeweils, wenn sich aus einer Flüssigkeit Kristalle ausscheiden, angenommen werden muß, der Stoff derselben sei zuvor in der Flüssigkeit gelöst gewesen. Da, abgesehen von der regelmässigen molekularen Struktur, kristallinische Flüssigkeiten den isotropen in ihren Eigenschaften vollkommen gleichen, liegt kein Grund vor anzunehmen, hier läge die Sache anders, man wird folgerichtig erwarten müssen, daß die Modifikation II, bevor sie sich in Kristallindividuen ausscheidet, in der Modifikation I gelöst sei und zwar, ganz wie im Falle der Ausscheidung der festen Modifikation aus einer Schmelze[3]), um so reichlicher, je mehr sich die Temperatur dem Ausscheidungspunkt (der sog. Verwandlungstemperatur) nähert, welche in Wirklichkeit die Sättigungstemperatur der Lösung ist.

Eine andere eingreifende molekulare Änderung, welche als Ursache der Farbenerscheinung gedacht werden könnte, ist nicht auffindbar, ich glaube deshalb zu dem Schluß berechtigt su sein, daß die Farbenerscheinung in der Tat dadurch bedingt ist, daß sich mit sinkender Temperatur in immer reichlicherem Maße Mole-

1) Um die einzelnen Kristallindividuen der beiden Modifikationen sehen zu können, muß man natürlich ein Lösungsmittel zusetzen. Als solches habe ich eine Mischung von etwa gleichen Teilen Anilin und Amylalkohol zweckmäßig gefunden.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 18, 796, 1905.
2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. I. 433, 1877.
3) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, S. 200ff.

küle der Modifikation II in der fließend-kristallinischen Modifikation I in Lösung befinden. Die optischen Erscheinungen zu berechnen, welche sich ergeben müssen, wenn sich in eine optisch einachsige zur Achse senkrechte Platte Moleküle einer andern ebenfalls optisch einachsigen[1]), aber stärker doppelbrechenden Substanz, vermutlich in entsprechender Stellung, einlagern, ist ein neues, bisher noch nicht gelöstes Problem der theoretischen Physik. Daß aber der Ansatz hierzu richtig ist, dürfte schon aus der Drehung der Polarisationsebene zu schließen sein, die mit der Farbenerscheinung verbunden ist, deren Größe von der Dicke abhängt, und deren Ursache wohl nur in der Übereinanderschichtung nicht übereinstimmender anisotroper Schichten gesucht werden kann.

Eine experimentelle Prüfung der Hypothese ist möglich durch Untersuchung des Einflusses fremder Beimischungen, durch welche das Konzentrationsgleichgewicht der beiden Modifikationen gestört und die Sättigungskonzentration geändert werden kann, z. B. derart, daß die Sättigung, d. h. die Umwandlung, erst bei höherem Gehalt der Modifikation I an Modifikation II erfolgt als ohne Beimischung, da nun nicht mehr allein Modifikation I, sondern auch die fremde Beimischung als Lösungsmittel in Betracht kommt. Die Reihe der aufeinanderfolgenden Farben wird sich dann weiter ausdehnen müssen als bei dem reinen Präparat.

Ein solcher Einfluß ließ sich in der Tat beobachten und zwar bei den verschiedensten Zusätzen, vor allem bei Verwendung von Paraazoxyphenetol in solcher Menge, daß die nadelförmigen Kristalle desselben aus der durch Drücken auf das Deckglas homogen gemachten von einem Netzwerk öliger Streifen durchzogenen Modifikation auskristallisieren, ehe die Umwandlung in die Modifikation II eintritt. Daß diese Kristalle überhaupt in der fließend-kristallinischen Modifikation I wachsen können, ist wieder ein Beweis dafür, daß sich diese, trotz ihrer kristallinischen Struktur, wie ein gewöhnliches flüssiges Lösungsmittel verhält, daß sie auch Paraazoxyphenetol in feinster d. h. molekularer Verteilung (in Lösung) aufnehmen kann.

Erfolgt nun die Ausscheidung dieser nadelförmigen Kristalle in der zwischen gekreuzten Nicols schwarz erscheinenden Masse, so sieht man bei sinkender Temperatur einen immer breiter werdenden Hof rings um dieselben auftreten, beginnend als violette Aureole, welcher alsbald eine blaue, sodann eine grüne, gelbe, rote und graue (stark die Polarisationsebene drehende) nachfolgt, worauf schließlich an der Oberfläche der Nadeln die fließenden Kristalle der Modifikation II auftreten.

1) Sie kann ebenfalls pseudoisotrope Massen bilden.

Natürlich bieten diese in allen Regenbogenfarben schillernden, außen violetten, innen roten Höfe auf dem schwarzen, von einem Netzwerk heller öliger Streifen durchzogenen Hintergrund einen prächtigen Anblick, der Versuch läßt sich deshalb auch als anregendes Vorlesungsexperiment verwerten.

Da, wie ich früher gezeigt habe, die Konzentration in den Höfen der Kristalle eine geringere ist als fern davon[1]), ist aus dem Versuch in Verbindung mit der obigen Hypothese zu schließen, durch den Zusatz des Paraazoxyphenetols werde die Konzentration der Modifikation II in der Lösung in Modifikation I vermindert, da bei derselben Temperatur an Stellen, wo reichlich Phenetol vorhanden ist, die Farbenerscheinung nicht auftritt, während sie überall da erscheint, wo das Phenetol entzogen wird und zwar einer um so größeren Konzentration der Modifikation II entsprechend, je mehr der Phenetolgehalt vermindert wird. Bei Zumischung von viel Paraazoxyphenetol kommen Kristalltropfen zur Ausscheidung, welche kugelförmig sind, wenn der Gehalt an diesem Zusatz den des Cholesterylcaprinats bedeutend überwiegt. Wie sich dieselben ändern, wenn der Gehalt an letzterem steigt, sieht man am einfachsten an einem Präparat, welches auf der einen Seite aus einem Paraazoxyphenetol besteht, auf der anderen aus Caprinat. Zunächst werden die Tropfen schraffiert, d. h. sie erscheinen aus sehr vielen Individuen zusammengesetzt, welche die Form dünner paralleler Lamellen haben. (Fig. 4.) Diese Schraffierung wird mit steigendem Caprinat-

Fig. 4.

Fig. 5.

gehalt immer feiner und schließlich selbst bei stärkster Vergrößerung unsichtbar. Daß sie aber immer noch vorhanden sein muß, ist deutlich an den durch Vereinigung mehrerer solcher schraffierter Tropfen von verschiedener Schraffierungsrichtung zu erkennen, welche gewöhnlich als Drillingstropfen auftreten (Fig. 5), insofern die Grenzen der drei Individuen auch dann noch sichtbar bleiben, wenn von der Schraffierung selbst nichts mehr zu sehen ist. Solche äußerst fein schraffierte Tropfen sind nicht mehr kugelförmig, sondern ellipsoidisch, und man kann alle Übergänge zu den zweispitzigen zylindrischen Stäbchen des reinen

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, S. 110 u. ff.

Cholesterylcaprinats verfolgen.[1]) Deformiert man sie durch Andrücken des Deckglases mit der Präpariernadel, so wird die Masse pseudoisotrop mit öligen Streifen durchzogen, indes zwischen gekreuzten Nicols nicht schwarz, sondern in glänzenden Farben leuchtend und mit starker Drehung der Polarisationsebene. Beim Erwärmen treten in der homogenen Masse runde Flecke mit schwarzem Kreuz auf, welche einer Änderung der Molekularstruktur entsprechen, ähnlich wie sie bei Paraazoxyzimtsäureäthylester beobachtet wurde.[2])

Auch diese außerordentlich glänzende Farbenerscheinung muß analogen Grund haben, d. h. sie beruht auf der Lösung der Modifikation II des Cholesterylcaprinats in dem flüssig-kristallinischen Paraazoxyphenetol oder was dasselbe bedeutet, auf der Bildung von Mischkristalltropfen beider Substanzen, wobei die Moleküle der Modifikation II des Caprinats in regelmäßiger Stellung in die Kristalltropfen des Phenetols eingelagert zu denken sind. Das Phenetol vertritt also hier die Stelle der Modifikation I d. h. mit zunehmendem Phenetolgehalt wird die Konzentration der Modifikation II so groß, daß die Menge derselben weitaus gegen die der Modifikation I, in welcher sie gelöst ist, überwiegt, und dies wird dadurch ermöglicht, daß nunmehr das beigemischte Phenetol die Rolle des Lösungsmittels übernimmt. So kann der mit Violett auf der Seite des Caprinats beginnende regenbogenartige Farbensaum kontinuierlich in die obigen glänzenden Farben der vorwiegend Phenetol enthaltenden Zonen übergehen, vorausgesetzt, daß Überkühlung die Ausscheidung fester Kristalle verhindert. Ähnlich sind die Erscheinungen bei Zumischung von Paraazoxyanisol oder Paraazoxyanisolphenetol, doch lassen sich bei ersterem die Höfe um die festen Kristalle nur unvollkommen beobachten, bei letzterem gar nicht. Die der Umwandlung voranschreitende regenbogenartige Farbenerscheinung ist in beiden Fällen sehr intensiv, bei dem zuletzt genannten Präparat sind speziell die Farben bei Mischungen mit wenig Caprinat sehr glänzend. Die letzteren Farben erklären sich wie angegeben dadurch, daß das flüssig-kristallinische Paraazoxyphenetol bezw. -anisol Cholesterilcaprinat (Modifikation II) in Lösung aufzunehmen vermag, man könnte somit vermuten, daß der der Umwandlung der Modifikation I in die Modifikation II voranschreitende Farbensaum teilweise umgekehrt durch das in Modifikation I gelöste Phenetol bezw. Anisol verursacht sei, welches, da es nicht oder nur in geringem Maße in die sich ausscheidenden Kristalle der Modifikation II eingeht, sich in der Nähe der letzteren anreichern muß. Gegen diese Annahme spricht aber der oben erwähnte Umstand, daß diejenigen Teile der Modifikation I, welche mit Phenetol übersättigt sind, dunkel erscheinen können, während in dem minder übersättigten Hofe der Kristalle Farben auftreten. Erfolgt in solcher dunkler Masse Ausscheidung der Kristalle der Modifikation II ohne Ausscheidung fester Phenetolkristalle, so schreitet der Farbensaum ebenfalls voran, d. h. diese Ausscheidung erfolgt, wenn die Sättigung erreicht ist, was im vorbesprochenen Falle lediglich Folge der Abkühlung ist, nicht der Ausscheidung von Phenetol.

Ein Einfluß auf die Farbenerscheinung wurde ferner beobachtet bei Zumischung von Cholesterylcapronat, sowie -formiat. Diese Stoffe treten in einer fließend-kristallinischen Modifikation auf, welche der Modifikation I des Cholesterylcapronats gleicht und vielleicht mit derselben isomorph ist. Werden die beiden Schmelzen in Berührung gebracht und abgekühlt bis zur Umwandlung in Modifikation I, so ist die Grenze nicht zu erkennen. Tritt aber Umwandlung in Modifikation II ein, so macht dieselbe an der unsichtbaren Grenze halt, und der voranschreitende Farbensaum bleibt in der Mischzone gewissermaßen stecken. Er hält sich noch lange, selbst wenn die Temperatur auf Zimmerwärme heruntergegangen ist, d. h. die Mischung läßt sich stark überkühlen. Wäre Überkühlung bis zu amorpher Erstarrung möglich, so wäre hier geradezu ein Beweis für meine Auffassung des amorphen Zustandes[1]) gegeben, daß ein amorpher Körper als ein Gemisch mehrerer Modifikationen aufzufassen ist, mindestens als Gemisch der flüssigen und der festen Modifikation, die in diesem Falle durch Modifikation I und II ersetzt sind.

Übrigens tritt nicht nur Überkühlung ein, sondern die Erstarrungstemperatur, d. h. die Temperatur der Sättigung der gemischten fließend-kristallinischen Modifikationen, sowohl für Cholesterylcaprinat wie Cholesterylcapronat bezw. -formiat ist erheblich erniedrigt. Man erkennt dies beim Wiedererwärmen, wobei die Mischzone lange vor den reinen Substanzen fließend-kristallinisch wird. Der von mir früher für den Schmelzpunkt in Kontakt befindlicher Körper gefundene Satz[2]), daß die Erniedrigung desselben gar nicht Lösung der Körper erfordert, sondern schon bei Berührung eintritt, gilt somit auch für die Temperatur der Umwandlung in fließend-kristallinischen Modifikationen.

1) Siehe über die Gestaltungskraft fließender Kristalle. O. Lehmann, Verh. d. D. phys. Gesellschaft **8**, 143, 1906.
2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **20**, 69, Fig. 11, 1906.

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, S. 210.
2) O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 1, 1885.

Ähnliche Beobachtungen wie bei Cholesterylcaprinat machte ich bei Cholesterylisovalerat. Auch dieses besitzt zwei fließend-kristallinische Modifikationen, welche wahrscheinlich den des Cholesterylcaprinats isomorph sind, indes nur bei Zumischung von Paraazoxyphenetol stabil erhalten werden. Beim Auftreten der Kristalle des letzteren setzen sich die fließenden Kristalle der Modifikation II daran an, indes beobachtet man zuvor nur einen schwach blauen Farbensaum in der schwarz erscheinenden Modifikation I. Kommen bei überschüssigem Phenetol die flüssigen Kristalle dieser Substanz zur Ausscheidung, so bilden sich wie bei dem Caprinat ellipsoidische oder zylindrische Mischkristalltropfen, doch sind ihre Dimensionen relativ klein. Ähnliches gilt von dem Cholesterylcaprylat. Hier sieht man die wachsenden Kristallnadeln des Paraazoxyphenetols sich mit farbigen Höfen umgeben (außen violett, innen rot), es kommt aber nicht zur Ausscheidung der Modifikation II, da zuvor die Masse erstarrt. Bei Cholesterylisobutyrat sieht man dagegen die fließenden Kristalle der Modifikation II an die Kristallnadeln des Phenetols sich ansetzen, obschon nur ein blaß-blauer Hof voranschreitet. Die Erscheinungen bei Zusatz von viel Phenetol, d. h. die Bildung der ellipsoidischen und zylindrischen Tropfen, Drillingstropfen usw., sind dieselben wie bei den vorher besprochenen Präparaten und zeigen sich besonders schön bei dem Cholesterylcaprilat und dem Cholesterylisobutyrat. Wesentlich anders verhält sich das Cholesterylnormalvalerat. Wohl kann man auch hier unter günstigen Umständen, wenigstens bei Zumischung von Paraazoxyphenetol, zwei fließend-kristallinische Modifikationen erhalten, von welchen die Modifikation II nur unmittelbar vor dem Erstarren an einzelnen Stellen für einen Moment auftritt, auch kündigt sich deren Erscheinen an durch die bekannten Farben, beginnend mit violett, durch blau und grün in blaßrot übergehend, vorausgesetzt, daß man durch Drücken auf das Deckglas die Modifikation I zunächst in eine pseudoisotrope (schwarze) mit hellen öligen Streifen durchzogene Masse verwandelt hat; aber die Farben erscheinen nicht zuerst in der Nähe der wachsenden Phenetolkristalle, sondern bleiben dort geradezu aus, so daß deren Hof noch schwarz oder dunkelblauviolett erscheint, wenn die ganze übrige Masse bereits hellgelbgrün geworden ist. Das Phenetol hat also hier den umgekehrten Effekt wie bei Caprinat, es begünstigt die Bildung der Modifikation II, welche in reinen phenetolfreien Präparaten nur bis zum Auftreten der blaugrünen Farbe fortschreitet, ehe Erstarrung eintritt. Ähnliches beobachtet man bei Cholesterylacetat. Wahrscheinlich besitzt auch dieses eine zweite fließend-kristallinische Modifikation, da sie sich durch das Auftreten der Farben (nacheinander violett, blau, gelbgrün) ankündigt. Die wachsenden Phenetolkristalle haben dunkle Höfe, welche erst violettblau werden, wenn die umgebende Masse gelbgrün geworden ist. Ebenso umgeben sich die Phenetolkristalle mit blauem Hof in der gelbgrünen Masse, wenn an Stelle von Cholesterylacetat Cholesterylpropionat genommen wird. In diesem Falle kann man die Ausscheidung der Modifikation II zuweilen wirklich beobachten. Sie erfolgt unmittelbar vor dem Erstarren an solchen Stellen, wo die Farbe in rot übergegangen ist. Sehr schöne Farbenerscheinungen erhält man an der Grenze der in Berührung gebrachten Schmelzen von Cholesterylbenzoat und Paraazoxyphenetol. Da wo letztere Substanz im Überschuß vorhanden ist, entstehen, wie bei den zuvor besprochenen Stoffen, die eiförmigen oder komplizierter geformten Kristalltropfen, und beim Niederdrücken des Deckglases fließen sie zu einer breiten Farbenzone zusammen, die violette Seite nach außen, d. h. nach der Seite des Cholesterylbenzoats gewendet. Gewöhnlich folgt auf das erste Spektrum ein zweites mit weniger gesättigten Farben, doch sind es nicht mehr die einfachen Spektralfarben, da sich die Drehung der Polarisationsebene in beträchtlichem Maße geltend macht, Da die Farben allmählichen Übergang zeigen, so kommt man zu der Vorstellung, die Beimischung des Phenetols begünstige die Entstehung der Modifikation II, welche im reinen Zustand nicht auftreten kann, sondern nur in Form der eiförmigen Mischkristalltropfen vermischt mit Phenetol. Hier wird also der Prozentgehalt an gelöster Modifikation II mit sinkender Temperatur sehr viel größer als bei den erst besprochenen Cholesterinverbindungen, wie die starke Änderung der Farben zeigt, eben weil die Modifikation II nicht auskristallisieren kann. Ist er aber sehr groß geworden, so findet die Ausscheidung wirklich statt in Form der ellipsoidischen phenetolhaltigen Kristalle.

Da solche ellipsoide Kristalltropfen auch bei solchen Cholesterinverbindungen erhalten werden, die nur die fließend-kristallinische Modifikation I zeigen und schwache Farbenerscheinungen (auch bei Zumischung von Phenetol), wie Cholesterylcapronat und Cholesterilnormalbutyrat, so ist zu schließen, daß auch diese die fließend-kristallinische Modifikation II besitzen, daß sie aber nur in Mischung mit einer sehr großen Menge Phenetol stabil ist. Das Cholesteryloleat tritt nur in der Modifikation II auf und bildet mit Paraazoxyphenetolanisol große ellipsoidische Tropfen, wie zu erwarten, die Modifikation I ist jedenfalls

deshalb nicht zu erhalten, weil die anhaftende Ölsäure nicht völlig beseitigt werden kann. Gleiches gilt für Phytosterylvalerat. Die Reihe der Mischkristalle ist indes nicht kontinuierlich, da die ellipsoidischen Kristalltropfen Phenetol im Überschuß enthalten, die polyedrischen Kristalle Phytosterylvalerat und kein kontinuierlicher Übergang zwischen beiden besteht. Daß aber die polyedrischen Kristalle auch Mischkristalle sind, erkennt man an ihrem veränderten Aussehen. Ersetzt man das Paraazoxyphenetol durch das stark gefärbte Paraazophenetol, so nehmen sie erheblichen Dichroismus an.

(Eingegangen 15. Juli 1906.)

BESPRECHUNGEN.

R. Mollier, Neue Tabellen und Diagramme für Wasserdampf. Mit 2 Diagrammtafeln. Berlin, J. Springer. 1906. Brosch. M. 2.—.

Die thermischen Eigenschaften des Wasserdampfes sind in den letzten Jahren wiederholt experimentell und theoretisch untersucht worden, so daß eine einheitliche Zusammenstellung der bleibenden Resultate für die Technik sehr zu wünschen war. Bisher war es in der Technik allgemein üblich, mit den Regnault-Zeunerschen Werten zu rechnen, insbesondere mit der Annahme konstanter, spezifischer Wärme (bei konstantem Druck) für überhitzten Wasserdampf.

Es ist daher sehr zu begrüßen, daß Professor Mollier sich der Mühe unterzogen hat, die Regnault-Zeunerschen Werte nach den neueren Resultaten umzugestalten. Besonders wertvoll ist die Anpassung der Tabellen und Diagramme an die Bedürfnisse der Ingenieure, die auf dem Dampfturbinengebiet arbeiten. Von den beiden, dem Heft beigegebenen Diagrammen, dem Erzeugungswärme-Entropie- und dem Erzeugungswärme-Druckdiagramm, wurde das erstere von Mollier bereits 1904 veröffentlicht, damals jedoch noch auf Grund der Regnault-Zeunerschen Werte.

Die jetzt erschienenen beiden Diagramme zeichnen sich durch klare Linienführung und großen Maßstab aus. H. Hort.

(Eingegangen 10. Juni 1906.)

Illustriertes technisches Wörterbuch in sechs Sprachen. Band I. P. Stülpnagel, Die Maschinenelemente und die gebräuchlichsten Werkzeuge. kl. 8°. IV, 403 S. mit 823 Abbildungen. München, R. Oldenbourg. 1906. Geb. Mk. 5.—.

Das vorliegende Wörterbuch für die technisch wichtigsten 6 Sprachen ist nach Anlage und Ausführung wohl vollkommen zu nennen. Die Anordnung der Wörter nach Fachgruppen, ihre gleichzeitige Verbildlichung in Form der Skizze, der Formel, des Symbols, ferner die anhängenden Register in allen 6 Sprachen gewährleisten die Brauchbarkeit des Buches. Besonders hervorzuheben ist die Klarheit der Skizzen.

Bisher ist der vorliegende Band I erschienen, der für sich und sein Gebiet ein abgeschlossenes Ganzes bildet. H. Hort.

(Eingegangen 10. Juni 1906.)

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Es **habilitierten** sich: an der Universität Tübingen Dr. Hans Happel für Physik, an der Universität München der Assistent am dortigen Laboratorium für angewandte Chemie Dr. W. Prandtl für Chemie, an der Universität Berlin Dr. P. Köthner für anorganische Chemie, an der Universität Straßburg Dr. F. W. Henle für Chemie, an der Universität Heidelberg Dr. K. Bopp für Mathematik.

Ernannt wurden der etatsmäßige Professor für technische Mechanik an der Technischen Hochschule zu Aachen Dr. Arnold Sommerfeld zum o. Professor für theoretische Physik an der Universität München und der Privatdozent für Astronomie und Assistent an der Sternwarte der Kieler Universität Dr. Ernst Großmann zum Observator der Kommission für die internationale Erdmessung bei der Akademie der Wissenschaften in München.

Dr. Georg Scheffers, Professor der darstellenden Geometrie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt hat einen Ruf als etatsmäßiger Professor an die Technische Hochschule Berlin, Professor Dr. Le Blanc, bisher an der Technischen Hochschule in Karlsruhe einen solchen an die Universität Leipzig als Nachfolger Ostwalds angenommen, Professor Dr. Erich Möller Dozent für physikalische Chemie, Elektrochemie und chemische Technologie an der Technischen Hochschule Braunschweig wurde an die Technische Hochschule Stuttgart berufen.

Es wurde **verliehen** dem Professor der Chemie an der Universität Geh. Regierungsrat Dr. K. v. Buchka in Berlin der Charakter als Geh. Oberregierungsrat, dem Hauptobservator am astrophysikalischen Observatorium in Potsdam Prof. Dr. Müller der Charakter als Geh. Regierungsrat, dem a. o. Professor für Physik an der Universität Greifswald Dr. W. Holtz der Titel als Geh. Regierungsrat.

Der Direktor des astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam Professor Dr. Vogel wurde zum korrespondierenden Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Paris ernannt.

Für die Redaktion verantwortlich Privatdozent Dr. Emil Bose in Göttingen — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.